

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-242659

(43)Date of publication of application : 07.09.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
G03G 9/087
G03G 15/08

(21)Application number : 2000-052720

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 29.02.2000

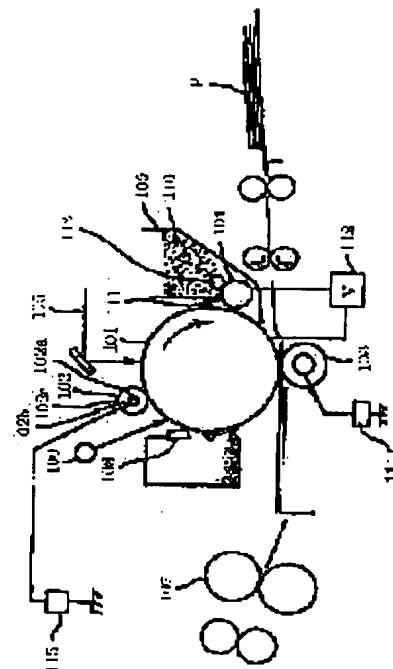
(72)Inventor : ITO MASANORI
NOZAWA KEITA
SUZUKI KIYOKAZU
IGARASHI TOMOAKI
KUBO ATSUSHI

(54) METHOD OF FORMING IMAGE AND TONER FOR FORMATION OF IMAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of forming an image which does not cause fog or melt sticking of a toner on a latent image holding body even when a color image is printed on a great number of sheets in a low humidity environment.

SOLUTION: The nonmagnetic single-component toner used is obtained by mixing and dispersing toner particles containing at least a binder resin and a coloring agent and inorganic fine particles 1 to obtain a toner precursor and mixing the obtained toner precursor with inorganic fine particles 2 and silica fine particles. The inorganic fine particles 1 are inorganic fine particles having 80 to 800 nm average primary particle size and selected from oxides of titanium, aluminum, zinc and zirconium. The inorganic fine particles 2 are inorganic fine particles except for silica and having <80 nm average primary particle diameter except for silica. The average primary particle diameter of the silica fine particles is <30 nm.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.02.2007

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-242659

(P2001-242659A)

(43) 公開日 平成13年9月7日(2001.9.7)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード(参考) |
|---------------------------|-------|--------------|------------|
| G 0 3 G 9/08 | 3 7 4 | G 0 3 G 9/08 | 2 H 0 0 5 |
| | 3 7 2 | | 2 H 0 7 7 |
| | 3 7 5 | | 3 7 2 |
| 9/087 | | 15/08 | 3 7 5 |
| | | | 5 0 1 D |

審査請求 未請求 請求項の数46 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-52720(P2000-52720)

(22) 出願日 平成12年2月29日(2000.2.29)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 伊藤 雅教

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 野沢 圭太

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

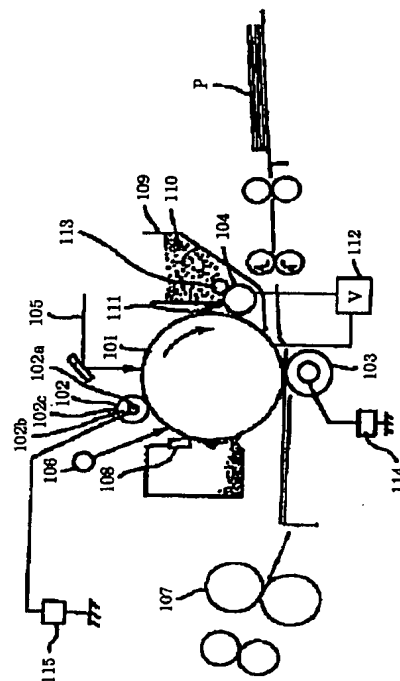
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法及び画像形成用トナー

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低湿環境下でカラー画像を多数枚印刷した場合においても、カブリ現象や潜像保持体上へのトナーの融着現象が発生しない画像形成方法を提供する。

【解決手段】 非磁性一成分トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と無機微粒子1とを混合分散してトナー前駆体を得、得られたトナー前駆体と無機微粒子2及びシリカ微粒子とを混合分散して得られるトナーであり、該無機微粒子1が、平均一次粒径が80nm～800nmであるチタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物から選ばれる無機微粒子であり、かつ、該無機微粒子2が、平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子であり、かつ、シリカ微粒子の平均一次粒径が30nm未満であることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 供給ローラによりトナー担持体上にトナーを供給する工程；該トナー担持体上のトナーをトナー塗布ブレードで押圧して所定の層厚でトナー担持体上にトナーを塗布すると共に、トナーを摩擦させて該トナーに電荷を付与する工程；潜像担持体に形成された静電荷潜像を該トナー担持体上に塗布されたトナーで非磁性一成分現像方式により現像し、現像画像を形成する工程；現像画像を中間転写体を介して又は介さずに転写材に転写する工程；転写された未定着の画像を定着する工程を少なくとも有する画像形成方法において、該トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と無機微粒子1とを混合分散してトナー前駆体を得、得られたトナー前駆体と無機微粒子2及びシリカ微粒子とを混合分散して得られるトナーであり、該無機微粒子1が、平均一次粒径が80nm～800nmであるチタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物から選ばれる無機微粒子であり、かつ、該無機微粒子2が、平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子であり、かつ、シリカ微粒子の平均一次粒径が30nm未満であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 該トナー担持体の回転周速は、100～800mm/secであることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 該トナー担持体の回転周速は、200～700mm/secであることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項4】 該トナー塗布ブレードは、トナー担持体側表面にポリアミド含有ゴム層を有していることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項5】 該トナー塗布ブレードは、トナー担持体側表面にショアD硬度25度以上65度以下のポリアミド含有ゴム層を有していることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項6】 該無機微粒子1の平均一次粒径が100nm～500nmであることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項7】 該無機微粒子1の帯電量が絶対値で10mC/kg以下であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項8】 該無機微粒子1がチタン、アルミニウムのいずれかの酸化物であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項9】 該無機微粒子2の平均一次粒径が70nm以下であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項10】 該無機微粒子2がチタン、アルミニウムのいずれかの酸化物であることを特徴とする請求項1

乃至9のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項11】 該トナーの重量平均粒径が4μm～8μmであり、且つ、4μm以下の割合が3～20個数%であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項12】 該トナーの示差熱分析で60℃～90℃の間に少なくとも一つの吸熱ピークがあることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項13】 該トナーが示差熱分析での吸熱ピークの半値幅が10℃以下であることを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項14】 該トナーが結着樹脂としてスチレン系ポリマーを含有するトナーであることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項15】 該トナーのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定でのピーク分子量が15000～30000であることを特徴とする請求項1乃至14のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項16】 該トナーの酸価が10mgKOH/g以下であることを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項17】 該トナーの帯電量の絶対値が40mC/kg～80mC/kgであることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項18】 該トナーの形状係数SF-1が100～170であり、且つ、形状係数SF-2が100～140であることを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項19】 該トナーの形状係数SF-1が100～120であり、且つ、形状係数SF-2が100～115であることを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項20】 該トナー粒子が、製造工程として少なくともモノマーと着色剤を含有する成分を造粒/重合する工程を経て製造されたものであることを特徴とする請求項1乃至19のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項21】 トナー前駆体を得る工程において、トナー粒子と、①該無機微粒子1、及び、②X線回折において、測定角2θが6乃至40degreeの範囲に、測定強度が10000cps以上であり、かつ半値半幅が0.3degree以下であるピークを有さない低結晶性または非晶性の芳香族化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物とを混合分散することを特徴とする請求項1乃至20のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項22】 トナー前駆体を得る工程において、トナー粒子と、①無機微粒子1、及び、②オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物とを混合分散することを特徴とす

10

20

30

40

50

る請求項1乃至20のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項23】 該オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物の中心金属が、アルミニウムまたはジルコニウムであることを特徴とする請求項22に記載の画像形成方法。

【請求項24】 供給ローラによりトナー担持体上にトナーを供給する工程；該トナー担持体上のトナーをトナー塗布ブレードで押圧して所定の層厚でトナー担持体上にトナーを塗布すると共に、トナーを摩擦させて該トナーに電荷を付与する工程；潜像担持体に形成された静電荷潜像を該トナー担持体上に塗布されたトナーで非磁性一成分現像方式により現像し、現像画像を形成する工程；現像画像を中間転写体を介して又は介さずに転写材に転写する工程；転写された未定着の画像を定着する工程を少なくとも有する画像形成方法に用いられる画像形成用トナーであって、

該トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と無機微粒子1とを混合分散してトナー前駆体を得、得られたトナー前駆体と無機微粒子2及びシリカ微粒子とを混合分散して得られるトナーであり、該無機微粒子1が、平均一次粒径が80nm～800nmであるチタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物から選ばれる無機微粒子であり、かつ、該無機微粒子2が、平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子であり、かつ、シリカ微粒子の平均一次粒径が30nm未満であることを特徴とする画像形成用トナー。

【請求項25】 該トナー担持体の回転周速は、100～800mm/secであることを特徴とする請求項24に記載の画像形成用トナー。

【請求項26】 該トナー担持体の回転周速は、200～700mm/secであることを特徴とする請求項24に記載の画像形成用トナー。

【請求項27】 該トナー塗布ブレードは、トナー担持体側表面にポリアミド含有ゴム層を有していることを特徴とする請求項24乃至26のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項28】 該トナー塗布ブレードは、トナー担持体側表面にショアーD硬度25度以上65度以下のポリアミド含有ゴム層を有していることを特徴とする請求項24乃至26のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項29】 該無機微粒子1の平均一次粒径が100nm～500nmであることを特徴とする請求項24乃至28のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項30】 該無機微粒子1の帯電量が絶対値で10mC/kg以下であることを特徴とする請求項24乃至29のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項31】 該無機微粒子1がチタン、アルミニウムのいずれかの酸化物であることを特徴とする請求項24乃至30のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項32】 該無機微粒子2の平均一次粒径が70nm以下であることを特徴とする請求項24乃至31のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項33】 該無機微粒子2がチタン、アルミニウムのいずれかの酸化物であることを特徴とする請求項24乃至32のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項34】 該トナーの重量平均粒径が4μm～8μmであり、且つ、4μm以下の割合が3～20個数%であることを特徴とする請求項24乃至33のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項35】 該トナーの示差熱分析で60℃～90℃の間に少なくとも一つの吸熱ピークがあることを特徴とする請求項24乃至34のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項36】 該トナーが示差熱分析での吸熱ピークの半値幅が10℃以下であることを特徴とする請求項24乃至35のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項37】 該トナーが結着樹脂としてスチレン系ポリマーを含有するトナーであることを特徴とする請求項24乃至36のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項38】 該トナーのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定でのピーク分子量が15000～30000であることを特徴とする請求項24乃至37のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項39】 該トナーの酸価が10mg KOH/g以下であることを特徴とする請求項24乃至38のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項40】 該トナーの帯電量の絶対値が40mC/kg～80mC/kgであることを特徴とする請求項24乃至39のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項41】 該トナーの形状係数SF-1が100～170であり、且つ、形状係数SF-2が100～140であることを特徴とする請求項24乃至40のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項42】 該トナーの形状係数SF-1が100～120であり、且つ、形状係数SF-2が100～115であることを特徴とする請求項24乃至40のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項43】 該トナー粒子が、製造工程として少なくともモノマーと着色剤を含有する成分を造粒/重合する工程を経て製造されたものであることを特徴とする請求項24乃至42のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項44】 トナー前駆体を得る工程において、トナー粒子と、①該無機微粒子1、及び、②X線回折において、測定角2θが6乃至40degreeの範囲に、測定強度が10000cps以上であり、かつ半値半幅が0.3degree以下であるピークを有さない低結晶性または非晶性の芳香族化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物とを混合

分散することを特徴とする請求項24乃至43のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項45】 トナー前駆体を得る工程において、トナー粒子と、①無機微粒子1、及び、②オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物とを混合分散することを特徴とする請求項24乃至43のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項46】 該オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物の中心金属が、アルミニウムまたはジルコニウムであることを特徴とする請求項45に記載の画像形成用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷の如き画像形成方法、特に一成分トナーを用いて現像し画像を形成する画像形成方法及び画像形成用トナーに関する。詳しくは、本発明は予め静電潜像担持体上に現像画像を形成後、転写材上に転写させて画像を得る画像形成方法及び画像形成用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されている如く多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或いは溶剤蒸気により定着し最終画像を得るものである。感光体上に転写せず残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】近年このような複写装置は、単なる一般的なオリジナル原稿を複写するための事務処理用複写機だけでなく、コンピューターの出力としてのプリンターあるいは個人向けのパーソナルコピーという分野で使われ始めた。

【0004】そのため複写装置、プリンター等は、小型、軽量、高速化及び低消費電力といったスペックが追求されており、機械は種々な点で、よりシンプルな要素で構成されるようになってきている。

【0005】例えば静電潜像を現像する方法としては、トナーとキャリアを混合して用いる二成分現像方法と、磁性トナーのみを用いる磁性一成分現像方法とが一般的に知られている。

【0006】二成分現像方法はキャリアを用いる点、及び、トナーとキャリアの混合比を調節するいわゆるATR機構が必要な点から考えると、小型化・軽量化といった要求に矛盾する。

【0007】また、磁性一成分現像方法は磁性トナーを

用いるという点から、カラートナーへの対応が難しいという欠点を有している。

【0008】これに対し特開昭58-116559号公報、特開昭60-120368号公報及び特開昭63-271371号公報に示される非磁性一成分現像方法は、上記の問題点を解決する現像方法として注目される。

【0009】非磁性一成分現像方法においては、トナー担持体上にブレードの如き層厚規制手段により、トナーをコートする。トナーはブレードあるいはトナー担持体表面との摩擦により帯電するが、コート層が厚くなると、十分に帯電できないトナーが存在し、これがカブリや飛散の原因となるため、トナーは薄層コートされなければならない。ゆえに、ブレードは充分な圧力でトナー担持体上に圧接されなければならない、このときトナーが受ける力は二成分系現像方法や磁性トナーを用いた一成分系現像方法においてトナーが受ける力より大きい。このため、トナーの劣化が起きやすく、カブリ現象などの画像劣化が発生する。

【0010】また、近年電子写真方式を用いたカラー複写機／プリンターは、そのネットワーク化や低価格化などにより広範な普及が進み、これまでの写真・グラフィックなどのカラー印字比率の高い画像の出力が多いプロユースから、カラー印字比率の低い画像の出力も多いオフィスユースへと使用用途が多様化してきており、より多様な要求に応えることが求められるようになってきている。

【0011】従来以上の性能が求められている点としてカブリ現象がある。

【0012】カラー画像を得るためには、複数の色のトナーにより形成された画像を重ねてカラー画像を形成するが、その際にカブリがあると他の色の画像部分に混色し画像の品位を低下させる原因となる。このカブリ現象は、オフィスなどの低湿環境下でカラー印字比率の非常に低い画像を多く出力する場合に顕著に現れてしまう。

【0013】また、近年電子写真方式を用いた複写機、プリンターなどは様々な過酷な環境で使用されるケースが増えている。

【0014】過酷な環境で起こる問題点として低温低湿環境下で発生する潜像保持体へのトナーの融着がある。潜像保持体上に融着したトナーの影響により、画像上に点状の欠陥として現れる現象である。特に、カラー印字比率の高い画像の印刷時に発生する現象である。

【0015】装置の印刷速度を高速化した場合は、高速化に伴いトナーの劣化が生じやすくなり、トナーの帯電性及び流動性が十分に得られにくくなることにより、上記問題がより顕著に現れる。

【0016】上述した近年の高い要求を全て満たすには、さらなる改良が要求されている。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の如き問題点を解決した画像形成方法及び画像形成用トナーを提供することにある。

【0018】即ち、本発明の目的は、低湿環境下でカラー印字比率の低い画像を多数枚印刷した場合においても、カブリ現象のない画像形成方法及び画像形成用トナーを提供することにある。

【0019】さらに、本発明の目的は、低湿環境下でカラー印字比率の高い画像を印刷した場合においても、潜像保持体上へのトナーの融着現象が発生しない画像形成方法及び画像形成用トナーを提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明は、供給ローラによりトナー担持体上にトナーを供給する工程；該トナー担持体上のトナーをトナー塗布ブレードで押圧して所定の層厚でトナー担持体上にトナーを塗布すると共に、トナーを摩擦させて該トナーに電荷を付与する工程；潜像担持体に形成された静電荷潜像を該トナー担持体上に塗布されたトナーで非磁性一成分現像方式により現像し、現像画像を形成する工程；現像画像を中間転写体を介して又は介さずに転写材に転写する工程；転写された未定着の画像を定着する工程を少なくとも有する画像形成方法において、該トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と無機微粒子1とを混合分散してトナー前駆体を得、得られたトナー前駆体と無機微粒子2及びシリカ微粒子とを混合分散して得られるトナーであり、該無機微粒子1が、平均一次粒径が80nm～800nmであるチタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物から選ばれる無機微粒子であり、かつ、該無機微粒子2が、平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子であり、かつ、シリカ微粒子の平均一次粒径が30nm未満であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0021】また、本発明は、供給ローラによりトナー担持体上にトナーを供給する工程；該トナー担持体上のトナーをトナー塗布ブレードで押圧して所定の層厚でトナー担持体上にトナーを塗布すると共に、トナーを摩擦させて該トナーに電荷を付与する工程；潜像担持体に形成された静電荷潜像を該トナー担持体上に塗布されたトナーで非磁性一成分現像方式により現像し、現像画像を形成する工程；現像画像を中間転写体を介して又は介さずに転写材に転写する工程；転写された未定着の画像を定着する工程を少なくとも有する画像形成方法に用いられる画像形成用トナーであって、該トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と無機微粒子1とを混合分散してトナー前駆体を得、得られたトナー前駆体と無機微粒子2及びシリカ微粒子とを混合分散して得られるトナーであり、該無機微粒子1が、平均一次粒径が80nm～800nmであるチタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物から選

れる無機微粒子であり、かつ、該無機微粒子2が、平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子であり、かつ、シリカ微粒子の平均一次粒径が30nm未満であることを特徴とする画像形成用トナーに関する。

【0022】

【発明の実施の形態】上記要件を満たした画像形成方法及び画像形成用トナーにより、前記の課題をすべて解決することが出来た。この構成によって、前記の課題が解決出来た理由について、以下のように考えている。

【0023】まず、「低印字率画像の多数枚印刷時に発生するカブリ現象」に関して、本発明者らは、次のように考えている。

【0024】カブリ現象に関しては、本発明者らは、適正な帯電量を付与できなかったトナーが潜像保持体上の非画像部に付着してしまう現象であると考えている。特に、低印字率画像の多数枚印刷時には、多くのトナーが現像されずに繰り返り、現像装置内を循環することになるため、トナーにかかる機械的ストレスが非常に大きくなっていく。従ってトナーが含有している微粒子のうち、比較的粒径の大きな粒子は、その機械的衝撃によりトナー粒子から徐々に脱離してしまう。脱離した粒子は、その帯電性・粒径・比重・付着性などの粒子物性がトナー粒子とは異なるため、画像形成の各プロセスにおいて、トナー粒子と異なる挙動をする。そのため、多数枚の印刷を行う過程でトナー中に存在する粒子の比率が変化してしまい、トナーの帯電性能が低下する。また、比較的粒径の小さな粒子はトナー粒子表面に徐々に埋没してしまうため、徐々にトナーの流動性が低下する。こうした微粒子の脱離や埋没によるトナーの帯電性や流動性の低下が原因となり、カブリ現象が発生するものと考えている。特に、トナーの過剰な帯電が起こりやすい低湿環境下においては、よりひどいカブリ現象を生じやすい。本発明の構成において、トナーの帯電をコントロールしている無機微粒子1のトナー帯電コントロール効果が、無機微粒子2及びシリカ微粒子が存在することにより向上し、さらに、無機微粒子1をトナー粒子に強く混合することにより、トナーの帯電コントロール効果が従来得られなかったレベルにまで相乗的に向上し、繰り返りトナーに機械的衝撃が加わる使用環境においても、トナーに適正な帯電を付与することができ、また、低湿環境下で過剰に帯電するトナーの発生を防止でき、カブリを抑制しているものと推測している。

【0025】また、「低湿環境下での潜像保持体上へのトナーの融着現象」に関して、本発明者らは、低湿環境下で過剰に帯電したトナーが潜像保持体上静電的に強く付着することが原因であると考えている。平均一次粒径が80nm～800nmであるチタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物から選ばれる無機微粒子1をトナー粒子と強く混合することにより、この無機微粒子1がトナーの帯電をコントロール

し、過剰な帯電を抑制し、潜像保持体への強固な付着を防止するものと推測している。カブリ現象のところで説明したのと同じ理由により、トナーに適正な帯電を付与することができ、また、低湿環境下で過剰に帯電するトナーの発生を防止でき、低湿環境下での潜像保持体上へのトナーの融着現象を解決できているものと考えている。

【0026】また、本発明の画像形成方法において、トナー担持体の回転周速を100~800mm/secとすることにより、トナーの帯電コントロール効果が、より大きくなる。

【0027】トナー担持体の回転周速が100mm/secより遅い場合、トナー担持体とトナー塗布ブレードとの相対的周速差が十分得られず、トナーの帯電コントロール効果が得られにくくなる。一方、800mm/secより速い場合、トナーへの機械的ストレスが大きくなり、多数枚印刷時においてトナーの帯電コントロール効果が得られにくい。

【0028】さらに、本発明の画像形成方法において、トナー担持体の回転周速を200~700mm/secとすることにより、トナーの帯電コントロール効果が、より大きくなる。

【0029】また、本発明の画像形成方法において、トナー塗布ブレードを、トナー担持体側表面にポリアミド含有ゴム層を有しているトナー塗布ブレードとすることにより、トナーの帯電コントロール効果が大きくなる。

【0030】さらに、本発明の画像形成方法において、ポリアミド含有ゴム層のショアーD硬度を25度以上65度以下とすることにより、トナーの帯電コントロール効果が、より大きくなる。

【0031】本発明の画像形成方法において、ポリアミド含有ゴム層のショアーD硬度が25度未満、及び65度超の場合はいずれも、トナー塗布ブレードによるトナーの十分な帯電が得られにくくなり、帯電の不十分なトナーが増加し、カブリを生じやすくなる。

【0032】以下、本発明の構成要件について詳しく説明する。

【0033】本発明においてトナーは、平均一次粒径が80nm~800nmであるチタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物から選ばれる無機微粒子1をトナー粒子と混合分散しトナー前駆体を得た後、このトナー前駆体と、平均一次粒径が80nm未満であるシリカ以外の無機微粒子2及び平均一次粒径が30nm未満であるシリカ微粒子とを混合分散する。

【0034】無機微粒子1の平均一次粒径が80nm未満である場合は、トナーの帯電コントロールの効果が得られない。

【0035】一方、無機微粒子1の平均一次粒径が800nmを超える場合は、潜像保持体表面に微小な傷をつけ易く、トナーの融着現象が悪化する。また、帯電コン

トロール効果も十分に得られない。

【0036】チタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムの酸化物はいずれも白色であり、カラー用のトナーに用いることができ、トナーの帯電コントロール効果が高く、また、潜像保持体表面に微小な傷をつけ難い。

【0037】チタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物以外の無機微粒子では、色味、帯電コントロール性、潜像保持体表面への傷つけ易さの点で本発明の課題をすべて解決することができない。

【0038】また、帯電コントロール性、潜像保持体表面への傷つけにくさの点で、チタン、アルミニウムのいずれかの酸化物であることが、より好ましい。

【0039】無機微粒子1の平均一次粒径は、上記の効果をより高める理由で100nm~500nmであることが好ましい。

【0040】無機微粒子1の帯電量は絶対値で10mC/kg以下であることが好ましい。このとき、トナーへのより高い帯電コントロール効果が得られる。

【0041】無機微粒子1は、表面がカップリング剤、オイル等の有機化合物等により疎水化処理されたものでも用いることができる。

【0042】無機微粒子1は、2種以上のものを併用しても良い。

【0043】無機微粒子1の添加量としては、トナー粒子に対し0.05~5質量%であることが好ましい。

0.05質量%未満では、課題に対する本発明の改良の効果が得られず、また5質量%を超えると、トナーの定着性を損なう。

【0044】無機微粒子の2の平均一次粒径が80nm以上である場合は、無機微粒子1の帯電コントロール効果が十分に得られず、本発明の課題をすべて解決することができない。

【0045】無機微粒子2は、上記の効果をより高める理由で平均一次粒径が70nm以下であることが好ましい。

【0046】無機微粒子2としては、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ジルコニウム、マンガン、セリウム、ストロンチウム等の酸化物粉体；チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等の複合金属酸化物粉体；ホウ素、ケイ素、チタニウム、バナジウム、ジルコニウム、モリブデン、タングステン等の炭化物；マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の炭酸塩／硝酸塩／リン酸塩等を挙げることができる。

【0047】それらのなかでも、無機微粒子2は、チタン、アルミニウムのいずれかの酸化物であることが好ましい。チタン、アルミニウムは、無機微粒子1の帯電コントロール効果を高める効果が、他のものに比べて特に高い。

【0048】無機微粒子2は、表面がカップリング剤、

オイル等の有機化合物等により疎水化処理されたものでも用いることができる。

【0049】無機微粒子2は、2種以上のものを併用して用いても良い。

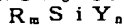
【0050】無機微粒子2の添加量としては、トナー粒子に対し0.01～1.0質量%、さらには0.02～0.7質量%であることが良い。0.01質量%未満では、課題に対する本発明の改良の効果が得られず、また1.0質量%を超えると、トナーの定着性を損なう。

【0051】シリカ微粒子の平均一次粒径が30nm以上である場合は、無機微粒子1の帯電コントロール効果が十分に得られず、本発明の課題をすべて解決することができない。

【0052】本発明において、シリカ微粒子の高い負帯電性が無機微粒子1の帯電コントロール効果を高めているものと考えている。

【0053】シリカ微粒子の平均一次粒径は、上記の効果をより高める理由で20nm以下であることが好ましい。この場合には、より高い無機微粒子1の帯電コントロール効果が得られる。

【0054】シリカ微粒子の添加量としては、トナー粒子に対し0.2～5.0質量%、さらには0.4～3.0質量%であることが好ましい。0.2質量%未満で



R：アルコキシ基又は塩素原子

m：1～3の整数

Y：アルキル基、ビニル基、グリシドキシ基、メタクル基を含む炭化水素基

n：3～1の整数

で示されるもので、例えば代表的にはジメチルジクロルシラン、トリメチルクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、ヘキサメチルジシラザン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルクロルシラン、ジメチルビニルクロルシラン等をあげることができる。

【0061】上記シリカ微粉体のシランカップリング剤処理は、シリカ微粉体を攪拌等によりクラウド状としたものに気化したシランカップリング剤を反応させる乾式処理、又は、シリカを溶媒中に分散させたシランカップリング剤を滴下反応させる湿式法等、一般に知られた方法で処理することができる。

【0062】シリコーンオイルとしては、一般に次の式で示されるものであり、

【0063】

【化2】

*は、課題に対する本発明の改良の効果が得られず、また5.0質量%を超えると、トナーの定着性を損なう。

【0055】シリカ微粒子は、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両方が使用可能である。

【0056】粒径の小さなオイル処理シリカ粒子の母体としては、表面及びケイ酸微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、またNa₂O、SO₃²⁻等の製造残査のない乾式シリカの方が好ましい。

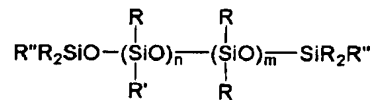
【0057】また、乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム又は塩化チタンなど他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、それらも包含する。

【0058】本発明に用いられるシリカ微粒子は、シランカップリング剤、シリコーンオイル等で処理することが好ましい。

【0059】シランカップリング剤としては、一般式

【0060】

【化1】



R：炭素数1～3のアルキル基

R'：アルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変性フェニル等のシリコーンオイル変性基

R''：炭素数1～3のアルキル基又はアルコキシ基

例えば、ジメチルシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、α-メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル等があげられる。

【0064】シリコーンオイル処理の方法は公知の技術が用いられ、例えばシリカ微粉体とシリコーンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合しても良いし、ベースシリカへシリコーンオイルを噴霧する方法によっても良い。あるいは適当な溶剤にシリコーンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、ベースのシリカ微粉体とを混合した後、溶剤を除去して作製しても良い。

【0065】本発明において、トナー粒子と無機微粒子

1とを混合分散しトナー前駆体を得た後、このトナー前駆体と無機微粒子2及びシリカ微粒子の混合分散を行う。このとき、従来得られなかったレベルの帯電コントロール効果が得られる。

【0066】本発明においてトナーは、トナーの重量平均粒径が4～8 μm で、4 μm 以下のトナー粒子が3～20個数%であることが、より好ましい。

【0067】トナーの重量平均粒径が4 μm 未満である場合は、トナーの帯電が低湿環境下で過剰になり易く、潜像保持体へのトナー融着、カブリ等の問題が起こり易くなる。また、トナーの重量平均粒径が8 μm を超える場合は、カブリが起こり易くなる。

【0068】4 μm 以下のトナー粒子が3個数%未満である場合は、微小ドットの再現性が低くなりやすい。また、4 μm 以下のトナー粒子が20個数%を超える場合は、トナーの帯電が低湿環境下で過剰になり易く、潜像保持体へのトナー融着、カブリ等の問題が起こり易くなる。

【0069】本発明においてトナーは、トナーの示差熱分析での吸熱ピークが60～90 $^{\circ}\text{C}$ の範囲に少なくとも一つあるものが好ましい。

【0070】60～90 $^{\circ}\text{C}$ に吸熱ピークを有するトナーは、トナーの帯電特性がより向上し、より好ましい結果が得られる。

【0071】吸熱ピークが60 $^{\circ}\text{C}$ 未満にある場合、保存安定性が損なわれ、ブロッキングなどの問題が発生しやすい。一方、90 $^{\circ}\text{C}$ を超える温度に吸熱ピークがあっても、さらなるトナーの帯電特性が向上される効果が得られない。

【0072】60～90 $^{\circ}\text{C}$ に吸熱ピークがあれば、90 $^{\circ}\text{C}$ を超える温度域に別に吸熱ピークがあっても構わない。

【0073】また、本発明においてトナーは、トナーの示差熱分析での60～90 $^{\circ}\text{C}$ の温度域の吸熱ピークの半値幅が10 $^{\circ}\text{C}$ 以下、さらには、6 $^{\circ}\text{C}$ 以下であるものがより好ましい。半値幅が10 $^{\circ}\text{C}$ を超えると、潜像保持体へのトナー融着、カブリなどの防止効果がより高められない。

【0074】トナーの示差熱分析における吸熱ピークを60～90 $^{\circ}\text{C}$ に有する形態にする手段としては、トナー中に示差熱分析における吸熱ピークを60～90 $^{\circ}\text{C}$ に有する化合物を内添させる方法が好ましい。

【0075】示差熱分析における吸熱ピークを60～90 $^{\circ}\text{C}$ にひとつ以上有する物質としては、ワックスを挙げることができる。

【0076】ワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタム等の石油系ワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、フィシャートロブシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオ

レフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックス等、天然ワックス及びそれらの誘導体等で、誘導体には酸化物や、ビニルモノマーとのブロック共重合体、グラフト変性物も含む。高級脂肪族アルコール等のアルコール；ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸或いはその化合物；酸アミド、エステル、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物ワックス、動物ワックス等、示差熱分析における吸熱ピークを60～90 $^{\circ}\text{C}$ 以下に有しているものであればいずれも単独もしくは併用して用いることが可能である。

【0077】ワックスの含有量としては、トナー組成物中0.3～30質量%、より好ましくは0.5～20質量%である。

【0078】本発明においてトナーに用い得る結着樹脂としては、以下のようなものが挙げられる。

【0079】加熱定着用トナーの場合は、例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリルインデン共重合体等のスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テンベン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂などが使用できる。

【0080】本発明においてトナーには、結着樹脂として、スチレン系ポリマーが含有されているものが好ましい。スチレン系ポリマーは、それ自身の主鎖の極性が低く、トナーの帯電特性がより向上し好ましい。

【0081】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のような二重結合を有するモノカルボン酸、もしくはその置換体；アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル

酸、クロトン酸、などのアクリル酸及びその α -或いは β -アルキル誘導体；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル誘導体または無水マレイン酸などがあり、このようなモノマーを単独、或いは混合して、他のモノマーと共重合させることにより所望の重合体を作ることができる。

【0082】本発明においてトナーは、トナーのTHF可溶分のGPC測定でのピーク分子量が1.5万～3.0万であるものが好ましい。

【0083】トナーのTHF可溶分のGPC測定でのピーク分子量が1.5万～3.0万である場合は、トナーの帯電特性がより向上し、より好ましい結果が得られる。

【0084】ピーク分子量が1.5万未満である場合、トナーの帯電特性の向上の効果が得られない。また、ピーク分子量が3万を超えると定着性が損なわれ易くなる。

【0085】本発明においてトナーは、トナーの酸価が10mg KOH/g以下であることが好ましい。

【0086】トナーの酸価が10mg KOH/g以下である場合、低温環境下で過剰に帯電するトナー粒子の発生が抑制され、トナーの帯電特性がより向上し、課題に対してより好ましい結果が得られる。

【0087】本発明においてトナーは、トナーの帯電量の絶対値が40mC/kg～80mC/kgであるものが好ましい。

【0088】トナーの帯電量の絶対値が40mC/kg未満である場合は、カブリが起り易くなるケースがある。一方、トナーの帯電量の絶対値が80mC/kgを超える場合は、潜像保持体へのトナー融着、カブリが発生し易くなるケースがある。

【0089】本発明においてトナーは、その形状係数SF-1の値が100～170、さらには、100～120、その形状係数SF-2の値が100～140、さらには、100～115である場合に、特に好ましい。

【0090】上記範囲にある形状は、比較的にトナー表面が滑らかな状態にあり、トナーの帯電特性がより向上し、本発明の課題に関してより高い効果が得られる。

【0091】SF-1が170を超える場合、及び、SF-2が140を超える場合は、いずれも、トナーの帯電特性をさらに向上する効果が得られない。

【0092】本発明のトナー前駆体を得る工程において、低結晶性または非晶性の芳香族化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物を、トナー粒子、及び、無機微粒子1といっしょに混合分散することが好ましい。このときトナーの帯電特性がより向上し、本発明の課題に対して、より高い効果が得られる。

【0093】低結晶性または芳香族化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物

の添加量としては、トナー粒子に対し0.005～1.0質量部が好ましい。

【0094】0.005質量部未満では、帯電性向上の効果が得られない。また、1.0質量部を超える場合は、さらなる帯電性向上の効果が得られない。

【0095】なお、金属錯化合物としては、金属錯体または金属錯塩が挙げられる。

【0096】本発明において、芳香族化合物の金属錯化合物または金属塩としては公知のものが全て使用でき、例えば、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸系の金属化合物、モノアゾ金属化合物などがある。

【0097】また、本発明のトナー前駆体を得る工程において、オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩の混合物を、トナー粒子、及び、無機微粒子1といっしょに混合分散することがより好ましい。このときトナーの帯電特性がより向上し、本発明の課題に対して、より高い効果が得られる。

【0098】オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩の混合物の添加量としては、トナー粒子に対し0.005～1.0質量部が好ましい。

【0099】0.005質量部未満では、帯電性向上の効果が得られない。また、1.0質量部を超える場合は、さらなる帯電性向上の効果が得られない。

【0100】さらには、オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩の混合物の中心金属が、アルミニウムまたはジルコニウムである場合に特に好ましい。

【0101】本発明において、「低結晶性または非晶性」とは、X線回折装置において図1に示すように、測定強度が10000cps(count per second)以上であり、かつ半値半幅0.3degree以下であるピークを有さない状態であり、結晶性の芳香族化合物の金属錯化合物の回折パターン(図2)とは明らかに異なる。一般的にX線回折測定において、結晶性物質はブラッグの回折条件により結晶面間隔に応じて固有の回折ピークが現れ、回折強度は結晶の状態、結晶化度に依存していることから、X線回折の測定強度が10000cps以上であり、かつ半値半幅が0.3degree以下であるピークを有さない物質は、低結晶性または非晶性物質と考えることができる。実際の測定に際して測定角2 θ が6degree未満の範囲ではダイレクトビームの影響が大きく、また、測定角2 θ が大きくなると測定強度が小さくなることから、2 θ が40degreeを超える範囲では測定強度が小さく、これらの範囲では結晶または非結晶の判断を行うことは好ましくない。

【0102】本発明のX線回折の測定には、例えば、

(株) マック・サイエンス製X線回折装置MXP18を用い、CuK α 線を用い次の条件により測定を行う。

- ・X線管球：Cu
- ・管電圧：50kV
- ・管電流：300mA
- ・スキャン方法：2 θ / θ スキャン
- ・スキャン速度：2deg./min
- ・サンプリング間隔：0.02deg.
- ・発散スリット：0.50deg.
- ・受光スリット：0.3mm

【0103】本発明においてトナーは、必要に応じて、トナーに荷電制御剤を添加しても良い。

【0104】トナーを負荷電性に制御するものとして、下記の物質が挙げられる。

【0105】例えば、有機金属錯体、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属錯体がある。他には、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類等がある。

【0106】また、正荷電性に制御するものとして下記物質が挙げられる。

【0107】例えば、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、燐タングステン酸、燐モリブデン酸、燐タングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物等）、高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート類；これらを単独或いは2種類以上組み合わせる用いることができる。

【0108】上述した荷電制御剤は微粒子状で用いることが好ましい。

【0109】また、これらの荷電制御剤の個数平均粒径が4 μ m以下のもの、更には3 μ m以下のものを使用することが特に好ましい。

【0110】更に本発明のトナーを製造する際に、直接重合方法を用いる場合には、重合阻害性が無く水系媒体中への可溶化物の無い荷電制御剤が特に好ましい。

【0111】具体的化合物としては、ネガ系制御剤としてサリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の金属化合物、スル

ホン酸、カルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリクサアレン等が利用できる。

【0112】ポジ系制御剤として四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物等が好ましく用いられる。

【0113】該荷電制御剤の添加量は、樹脂100質量部に対し0.5～10質量部が好ましい。

10 【0114】本発明においてトナーに用いられる着色剤は、黒色着色剤としてカーボンブラック、マグネタイト、以下に示すイエロー/マゼンタ/シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

【0115】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。

【0116】具体的には、C. I. ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168、180等が好適に用いられる。

【0117】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。

【0118】具体的には、C. I. ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48；2、48；3、48；4、57；1、81；1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。

【0119】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。

【0120】具体的には、C. I. ピグメントブルー1、7、15、15；1、15；2、15；3、15；4、60、62、66等が特に好適に利用できる。

【0121】これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。

40 【0122】本発明においてトナーに用いる着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中への分散性の点から選択される。

【0123】該着色剤の添加量は、樹脂100質量部に対し1～20質量部添加して用いられる。

【0124】黒色着色剤としてマグネタイトを用いた場合には、他の着色剤と異なり、樹脂100質量部に対し40～150質量部添加して用いられる。

【0125】本発明においてトナー粒子の製造方法としては、トナーの構成材料を、ヘンシェルミキサー、ボールミル、V字型ミキサー他の混合器を用いた混合工程、

熟ロールニーダー、エクストルーダーの如き熟混練機を用いた混練工程、混練物を冷却固化後、ジェットミルなどの粉碎機を用いた粉碎工程、粉碎物の分級工程を経て、製造される方法がある。

【0126】また、別の方法としては、モノマー、着色剤等を含有する成分を造粒・重合する工程を経て製造される方法がある。

【0127】本発明においてトナー粒子は、その製造工程として、少なくともモノマーと着色剤を含有する成分を造粒／重合する工程を経て製造される場合、特に好ましい。

【0128】この製造方法で製造されたトナー粒子は、その形状として、表面が滑らかな状態のものが得られ、トナーの帯電特性がより向上し、本発明の課題に関して、より高い効果が得られる。

【0129】この製造方法について、以下に詳細に説明する。

【0130】重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の過酸化物系重合開始剤が用いられる。

【0131】該重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが一般的には単量体に対し0.5～20質量%添加され用いられる。

【0132】重合開始剤の種類は、重合方法により若干異なるが、10時間半減期温度を参考に、単独又は混合し利用される。

【0133】重合度を制御するため公知の架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

【0134】架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等のような芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート等のような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物、及び3個以上のビニル基を有する化合物が単独もしくは混合物として使用できる。

【0135】分散剤としては、無機化合物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウ

ム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ、磁性体、フェライト等が挙げられる。有機化合物として、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸及びその塩、デンプン等を水相に分散させて使用できる。

【0136】これら分散剤は、重合性単量体100質量部に対して0.2～20質量部を使用することが好ましい。

【0137】これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有する分散粒子を得るために、分散媒中にて高速攪拌下にて該無機化合物を生成させることもできる。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで懸濁重合に好ましい分散剤を得ることができる。

【0138】また、これら分散剤の微細な分散の為に、0.001～0.1質量部の界面活性剤を使用してもよい。これは上記分散剤の所期の作用を促進する為のものであり、具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用でき、例えば、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0139】本発明においては、以下の如き製造方法によって具体的にトナーを製造することが可能である。

【0140】即ち、重合性単量体中に低軟化点物質からなる離型剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体系を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度、時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行うのが良い。また、重合反応後半に昇温しても良く、更に、トナー定着時の臭いの原因等となる未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。懸濁重合法においては、通常単量体系100質量部に対して水300～3000質量部を分散媒として使用するのが好ましい。

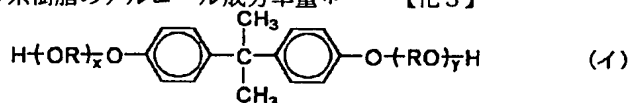
【0141】本発明において、上述の結着樹脂と共にポリエステル樹脂のような極性を有する樹脂（以下、「極

性樹脂」と称す)を併用することができる。

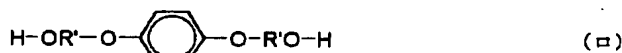
【0142】上記極性樹脂の添加量は、結着樹脂100質量部に対して1~25質量部使用するのが好ましく、より好ましくは2~15質量部である。1質量部未満ではトナー粒子中での極性樹脂の存在状態が不均一となり、逆に25質量部を超えるとトナー粒子表面に形成される極性樹脂の薄層が厚くなるため、いずれの場合も均一な帯電特性を得ることが困難になる。

【0143】係る極性樹脂として用いられる代表的なポリエステル樹脂の組成は、以下の通りである。

【0144】ポリエステル系樹脂のアルコール成分単量*



(式中、Rはエチレン又はプロピレン基であり、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。)



(式中、R'は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 又は $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$)

【0146】また、上記の如き極性樹脂はそれぞれ一種類の重合体に限定されるわけではなく、例えばポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリアルキルビニルエーテル、ポリアルキルビニルケトン、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリルエステル、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリウレタン等様々な重合体を必要に応じて結着樹脂に添加することができる。

【0147】本発明において、トナー粒子と無機微粒子1を混合分散してトナー前駆体を得る工程Aの方法としては、ヘンシェルミキサー、ハイブリタイザーなどの装置を用い、トナー粒子と無機微粒子1とを攪拌・混合する方法を挙げることができる。

【0148】また、本発明において、トナー前駆体と無機微粒子2、シリカ微粒子を混合分散する工程Bの方法としては、上記と同様の方法を挙げることができる。

【0149】樹脂の分子量の測定方法について述べる。

【0150】樹脂の分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定される。

【0151】具体的なGPCの測定方法としては、予めトナーをソックスレー抽出器を用いトルエン溶剤で20時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターでトルエンを留去せしめ、さらに離型剤等の低軟化点物質は溶解するが樹脂は溶解し得ない有機溶剤、例えばクロロホルム等で充分洗浄又は抽出を行った後、THF(テトラヒドロフラン)に可溶した溶液をポア径が0.3μmの

*体としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル1,3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、下記(イ)式で表されるビスフェノール誘導体及び下記(ロ)式で示されるジオール類が挙げられる。

【0145】

【化3】

耐溶剤性メンブランフィルターで濾過したサンプルをウォーターズ社製150Cを用い、カラム構成は昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量を測定する。

【0152】酸価は以下のように求められる。基本操作は、JIS-K0070に準ずる。

【0153】(1)試薬

(a)溶剤；エチルエーテル-エチルアルコール混液(1+1または2+1)またはベンゼン-エチルアルコール混液(1+1または2+1)で、これらの溶液は使用直前にフェノールフタレインを指示薬としてN/10水酸化カリウムエチルアルコール溶液で中和しておく。

(b)フェノールフタレイン溶液；フェノールフタレイン1gをエチルアルコール(95v/v%)100mlに溶かす。

(c)N/10水酸化カリウム-エチルアルコール溶液；水酸化カリウム7.0gをできるだけ少量の水に溶かしエチルアルコール(95v/v%)を加えて1リットルとし、2~3日放置後ろ過する。標定はJIS-K8006(試薬の含量試験中滴定に関する基本事項)に準じて行う。

【0154】(2)操作

試料1~20gを正しくはかりとり、これに溶剤100mlおよび指示薬としてフェノールフタレイン溶液数滴を加え、試料が完全に溶けるまで十分に振る。固体試料の場合は水浴上で加温して溶かす。冷却後これをN/1

0 水酸化カリウムエチルアルコール溶液で滴定し、指示薬の微紅色が30秒間続いたときを中和の終点とする。

【0155】(3) 計算式

下記式によって酸価を算出する。

【0156】

【数1】

$$A = \frac{B \times f \times 5.611}{S}$$

A：酸価 (mg KOH/g)

B：N/10水酸化カリウムエチルアルコール溶液の使用量 (ml)

f：N/10水酸化カリウムエチルアルコール溶液のファクター

S：試料 (g)

【0157】粒度分布の測定方法について述べる。

【0158】トナーの重量平均粒径及び粒度分布は、コールターカウンターTA-11型あるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）等種々の方法で測定可能であるが、本発明においてはコールターマルチサイザー（コールター社製）及びPC9801パーソナルコンピュータ（NEC製）を接続し、粒度域を16分割したデータとして出力させた。

【0159】電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1% NaCl水溶液を調製する。例えば、ISOTON-11（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～5ml加え、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、前記測定装置によりアパチャーとして100μmアパチャーを用いて、2μm以上のトナー体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから、本発明に係わる体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径D4（各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする）を求めた。

【0160】微粒子の帯電量の測定方法について述べる。

【0161】本発明の微粒子の帯電量の測定方法としては、温度：23℃、湿度：60%の環境下で、キャリアとしてEFV200/300（パウダーデック社製）を用い、キャリア10.0gと微粒子0.2gを容量が50mlのポリエチレン製の容器に入れ、手で90回振とうする。

【0162】次いで、図3に示すような、底に500メッシュのスクリーン3のある金属製の測定容器2に前記混合物を約1gを入れ、金属製のフタ4をする。このときの測定容器2全体の質量を測りW1 (g)とする。次に吸引機（測定容器2と接する部分は絶縁体）に置き、吸引口7から圧力2450Pa（250mmAq）で吸

引し、この状態で2分間吸引を行い微粒子を吸引除去する。このときの電位計9の電位をV（ボルト）とする。ここで、8はコンデンサーであり容量をC (mF)とする。吸引後の測定容器2全体の質量を測定しそれをW2 (g)とする。微粒子の帯電量T (mC/kg)は下記計算式より求める。

【0163】

帯電量T (mC/kg) = C × V / (W1 - W2)

【0164】本発明のトナーの帯電量の測定方法としては、トナーの量を0.5gとする以外は、上記と同じ方法で行う。

【0165】形状係数を示すSF-1、SF-2の測定方法について述べる。

【0166】本発明において、形状係数を示すSF-1、SF-2とは、例えば日立製作所製FE-SEM (S-800)を用い、1000倍に拡大した2μm以上のトナー像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して、例えばニレコ社製画像解析装置 (Luzex111) に導入し解析を行い、下式より算出し得られた値を形状係数SF-1、SF-2と定義する。

【0167】

【数2】

$$\text{形状係数 (SF-1)} = \frac{(MXLNG)^2}{AREA} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

$$\text{形状係数 (SF-2)} = \frac{(PERI)^2}{AREA} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

(式中、MXLNGは粒子の絶対最大長、PERIMEは粒子の周囲長、AREAは粒子の投影面積を示す。)

【0168】形状係数SF-1は粒子の丸さの度合いを示し、形状係数SF-2は粒子の凹凸の度合いを示している。

【0169】示差熱分析における吸熱ピークの測定方法について述べる。

【0170】本発明に係わる示差熱分析における吸熱ピークは、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定する。

【0171】たとえば、パーキンエルマー社製のDSC-7が使用できる。測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。

【0172】本発明に用いられるDSC曲線は、1回昇温させ前履歴をとった後、温度速度10℃/min、温度0～200℃の範囲で降温、昇温させたときに測定されるDSC曲線を用いる。

【0173】吸熱ピーク温度とは、DSC曲線において、プラスの方向のピーク温度のことであり、即ち、ピーク曲線の微分値が正から負にかわる際の0になる点を言う。

【0174】無機微粒子1及び2、並びに、シリカ微粒

子の平均一次粒径の測定方法について述べる。

【0175】本発明に係る無機微粒子1及び2、並びに、シリカ微粒子の平均一次粒径の測定は、走査型電子顕微鏡FE-SEM（日立製作所製 S-4700）により10万倍に拡大した写真を撮影し、それぞれの粒子について500個以上の粒子について、定規、ノギスなどを用いその粒径を測定する。必要に応じて、その写真をさらに拡大して測定を行う。

【0176】測定されたそれぞれの粒子の個数平均を計算し、本発明の平均一次粒径を求める。

【0177】また、無機微粒子1及び2が同じ組成のも*

測定装置：ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）

：GPC-150C（ウォーターズ社）

カラム：GMH-HT30cm2連（東ソー社製）

温度：135℃

溶媒：o-ジクロロベンゼン（0.1%アイオノール添加）

流速：1.0ml/min

試料：0.15%の試料を0.4ml注入

以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0181】次に、本発明の画像形成方法について図4乃至図7を参照しながら以下説明する。

【0182】図4は、本発明において好適に用いられる画像形成方法のプロセス概略図の一例である。図5は、本発明において好適に用いられる現像手段の概略図の一例である。

【0183】102は潜像担持体101に所定圧力をもって接触させた帯電手段である帯電ローラであり、金属芯金102aに導電性ゴム層102bを設け、更にその周面に離型性被膜である表面層102cを設けてある。導電性ゴム層は、0.5~10mm（好ましくは1~5mm）の厚さを有することが好ましい。該表面層102cは、離型性被膜である。離型性被膜を設けるのは、被帯電体である潜像担持体101と接触する部分へ導電性ゴム層102bからの軟化剤がしみ出さないようにするためである。そのため、軟化剤の感光体へ付着した場合の感光体の低抵抗化による画像流れ、残留トナーの感光体へのフィルミングによる帯電能力の低下を防止でき、帯電効率の低下が抑えられる。

【0184】さらに、帯電ローラに導電ゴム層を用いることで、帯電ローラと感光体との十分な接触を保つことができ帯電不良を起こすようなこともない。

【0185】離型性被膜の厚さは30μm以内（好ましくは10~30μm）が好ましい。離型性被膜の厚さの下限は、被膜のハガレ・メクレがなければ良く5μmくらいと考えられる。

【0186】離型性被膜には、ナイロン系樹脂PVDF

* のである場合は、一次粒径に対する個数分布のグラフを作り、無機微粒子1及び2のそれぞれのピークの間の個数頻度の極小部分の粒径で、無機微粒子1と無機微粒子2の区別をし、それぞれの粒径領域での個数平均を計算する。

【0178】微粒子の組成の判別は、上記装置のX線マイクロアナライザーで指定した特定の元素のみを検出することにより行う。

【0179】ワックスの分子量分布の測定方法について述べる。

【0180】本発明に係るワックスの分子量分布は、

（ポリフッ化ビニリデン）及びPVDC（ポリ塩化ビニリデン）を用いることができる。潜像担持体101の感光層としては、OPC、アモルファスシリコン、セレン或いはZnOが使用可能である。特に、感光体にアモルファスシリコンを用いた場合、他のものを使用した場合に比べて、導電ゴム層102bの軟化剤が潜像担持体101の感光層に少しでも付着すると、画像流れはひどくなるので導電ゴム層の外側に絶縁性被膜したことによる効果は大となる。

【0187】導電性ゴム層と離型性被膜表層間に感光体へのリーク防止のために高抵抗層、例えば環境変動の小さいヒドリンゴム層を形成することも好ましい形態の一つである。115はこの帯電ローラ102に電圧を印加するための電源部であり、所定の電圧を帯電ローラ102の芯金102aに供給する。

【0188】103は転写手段としての転写用帯電器である。転写用帯電器には定電圧電源114から所定のバイアスが印加される。バイアス条件は、電流値が0.1~50μAであり、電圧値（絶対値）が500~4000Vであることが好ましい。

【0189】電圧印加手段115を有する帯電手段としての帯電ローラ102で、潜像担持体101のOPC感光体表面を例えば負極性に帯電し、潜像形成手段105としての光像露光により露光を行ない静電荷潜像を形成する。静電荷潜像を現像するための現像手段は以下の構成を有している。

【0190】104はトナー担持体であり、アルミニウムあるいはステンレスの非磁性スリーブから成る。トナー担持体はアルミニウム、ステンレスの粗管をそのまま用いてもよいが、好ましくはその表面をガラスビーズ等を吹きつけて均一に粗したもの、鏡面処理したもの、あるいは樹脂でコートをしたものがよい。

【0191】トナー110は、ホッパー109に貯蔵されており、トナー供給ローラ113によってトナー担持体104上へ供給される。供給ローラ113はポリウレタンフォーム等の発泡材よりなっており、トナー担持体104に当接し、順又は逆方向に0でない相対速度をもって回転し、トナー供給と共に、トナー担持体104上の現像後のトナー（未現像トナー）の剥ぎ取りも行っている。トナー担持体104上に供給されたトナーは、トナー塗布ブレード111によって均一且つ薄層に塗布され、かつ摩擦帯電され荷電が付与される。112はバイ

10 アス電源である。次いでこのトナー110を潜像担持体101に極めて近接（50～500 μ m）させ、潜像担持体101上に形成された潜像画像を現像する。

【0192】トナー塗布ブレード111上辺部側である基部は、トナー容器に固定保持され、下辺部側をトナー塗布ブレード111の弾性に抗してトナー担持体104の回転方向に対して逆方向にたわめ状態にして、ブレード外面側を適度の弾性押圧をもって当接させる。

【0193】トナー塗布ブレード111は、所望の極性にトナーを帯電するのに適した摩擦帯電系列の材質のものを用いることが好ましい。

【0194】トナーが負帯電性である場合には、ウレタンゴム、ウレタン樹脂、ポリアミド、ナイロンや、正極性に帯電し易いものが好ましい。トナーが正帯電性である場合には、ウレタンゴム、ウレタン樹脂、シリコーンゴム、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂（例えば、テフロン樹脂）、ポリイミド樹脂や、負極性に帯電し易いものが好ましい。また導電性ゴム、導電性樹脂等を使用しても良い。トナー担持体104に当接する部分が樹脂、ゴム等の成型体の場合はトナーの帯電性を調整するためにその中に、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化錫、ジルコニア、酸化亜鉛等の金属酸化物、カーボンブラック、一般にトナーに用いられる荷電制御剤等を含有させることも好ましい。

【0195】また、ブレードに耐久性が要求される場合には、金属弾性体に樹脂、ゴムをトナー担持体104に当接する部分に当たるように貼り合わせるものが好ましい。

【0196】上記の現像手段を用いて潜像担持体101上の静電荷潜像を現像する現像部において、トナー担持体104と潜像担持体101の表面との間で交流バイアスまたはパルスバイアスをバイアス手段としてのバイアス電源112から印加しても良い。バイアス条件としては、交流バイアスとして $V_{pp}=1000$ 乃至 3000 V、 $f=1000\sim4500$ (Hz)であり、直流バイアスとして $|DC|=200\sim500$ Vであることが好ましい。トナー担持体104と潜像担持体101との最近接部および近傍において形成された現像部でのトナー110の転移に際し、潜像担持体101の静電荷像担持面の有する静電的力、および、交流バイアスまたはパル

スバイアスの作用によってトナー担持体104と潜像担持体101との間を往復運動しながらトナー110は潜像担持体101側に転移する。

【0197】転写紙Pが搬送されて、転写部にくると転写用帯電器103により転写紙Pの背面（潜像担持体側と反対面）から電圧印加手段114によって帯電をすることにより、潜像担持体101の表面上の現像画像（トナー像）が転写紙P上へ静電転写される。潜像担持体101から分離された転写紙Pは、定着手段としての加熱加圧ローラ定着器107により転写紙P上のトナー画像を定着するために定着処理される。

【0198】転写工程後の潜像担持体101に残留するトナー110は、クリーニングブレードを有するクリーニング器108で除去される。クリーニング工程後の潜像担持体101はイレース露光106により除電され、再度、帯電器102による帯電工程から始まる工程が繰り返される。

【0199】潜像担持体101の感光層としては、OPC感光ドラムに代えて静電記録用絶縁ドラムや α -S e、CdS、ZnO₂、および α -Siの如き光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムを現像条件に合わせて適宜選択使用することができる。

【0200】図6及び図7は、本発明をフルカラーの画像形成方法に適用した場合のプロセス概略図の一例である。

【0201】潜像担持体101に対向し接触回転する帯電ローラ102により潜像担持体101上に表面電位を持たせ、露光手段105により静電潜像を形成する。静電潜像は44、45、46、47により現像されトナー像が形成される。該トナー像は一色ごとに中間転写体11上多重転写され、多重トナー像が形成される。潜像担持体101から中間転写体50への転写は、電源49より中間転写体50の芯金の上にバイアスを付与することで転写電流が得られトナー像の転写が行われる。保持部材、ベルトの背面からのコロナ放電やローラ帯電を利用しても良い。中間転写体50上の多重トナー像は、転写バイアス印加電源52によりバイアス印加された転写用帯電部材51により転写材P上に一括転写される。転写用帯電部材はコロナ帯電器や、転写ローラ（図6）又は転写ベルト（図7）を用いた接触静電転写手段が用いられる。

【0202】

【実施例】以下本発明を実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。

【0203】（トナー粒子の製造例1）2リットル用四つ口フラスコ中のイオン交換水700質量部に、0.1 M-Na₃PO₄水溶液450質量部を投入し、50℃に加温した後、高速攪拌装置TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、10000 rpmにて攪拌した。これに1.0 M-CaCl₂水溶液75質量部を徐々に

添加し、微小な難水溶性分散安定剤を含む水系分散媒体を得た。

*【0204】一方、分散質として

| | |
|-----------------------------------|--------|
| (モノマー) スチレン | 170質量部 |
| n-ブチルアクリレート | 30質量部 |
| (着色剤) C. I. ピグメントブルー15:3 | 14質量部 |
| (荷電制御剤) サリチル酸のA1化合物 | 2質量部 |
| (離型剤) ベヘニルベヘネート (融点: 73℃) (ワックスA) | 30質量部 |
| (極性樹脂) 飽和ポリエステル樹脂 | 20質量部 |
| (酸価: 10mg KOH/g, ピーク分子量: 15,000) | |
| (架橋剤) ジビニルベンゼン | 0.5質量部 |

を用意し、上記処方を50℃に加温し、TK式ホモミキサー (特殊機化工業製) を用いて9000rpmにて均一に溶解・分散した。これに重合開始剤2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 5質量部を加えて溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0205】前記ホモミキサーの2リットルフラスコ中で調製した水系分散媒体に、上記単量体組成物を投入した。60℃で、窒素雰囲気としたTKホモミキサーを用いて、8000rpmで攪拌し、単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、1時間後に昇温速度40℃/hrで70℃に昇温し、さらに4時間後、昇温速度40℃/hrで80℃に昇温し、その後は80℃にて5時間重合させた。

【0206】重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、反応生成物を冷却し、塩酸を加えてリン酸カルシウム塩を溶解し、濾過、水洗、乾燥、分級することにより、シアントナー粒子1を得た。

【0207】<トナーの製造例1>

シアントナー粒子1: 100質量部に対して、平均一次粒径が200nm (帯電量: -2.1mC/kg) のルチル型酸化チタン微粒子 (無機微粒子1A): 0.5質量部をヘンシェルミキサー10B (三井三池化工機 (株)) で4000rpmにて3分間混合分散してトナー前駆体を得たのち、同ヘンシェルミキサーに、平均一次粒径が8nmのヘキサメチルジシラザンで表面処理されたシリカ微粒子 (シリカA): 1質量部、及び、平均一次粒径が45nmのイソブチルシランで表面処理された酸化チタン微粒子 (無機微粒子2A): 0.15質量部を添加して、3000rpmにて5分間混合分散してトナー1を得た。

【0208】トナー1の重量平均粒径は7.0μm、4μm以下の粒子は8.3個数%であった。トナー1の示差熱分析での吸熱ピークは73℃にあり、その吸熱ピークの半値幅は3.2℃であった。トナー1のGPC測定でのピーク分子量は21000であった。トナー1の酸価は4.2mg KOH/gであった。トナー1の帯電量は-58mC/kgであった。トナー1の形状係数SF-1は109、SF-2は104であった。

【0209】<トナーの製造例2~11>トナーの製造例1で用いた無機微粒子1Aのかわりに、表1に示した

無機微粒子を用いる以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー2~11を得た。

【0210】<トナーの製造例12>トナーの製造例1で用いた無機微粒子1Aを用いない以外は、トナーの製造例1と同様にしてトナー12を得た。

【0211】<トナーの製造例13>トナーの製造例1で用いた無機微粒子2Aを用いない以外は、トナーの製造例1と同様にしてトナー13を得た。

【0212】<トナーの製造例14>トナーの製造例1で用いたシリカAを用いないこと、無機微粒子2Aの添加量を1.0質量部にする以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー14を得た。

【0213】<トナーの製造例15~22>トナーの製造例1で用いた無機微粒子2Aのかわりに、表2に示した無機微粒子を用いる以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー15~22を得た。

【0214】<トナーの製造例23~25>トナーの製造例1で用いたシリカ微粒子Aのかわりに、表3に示したシリカ微粒子を用いる以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー23~25を得た。

【0215】(トナー粒子の製造例2~5) トナー粒子の製造例1において、トナー製造の分級工程の分級条件をかえる以外はトナー粒子の製造例1と同様にして、表4に示すトナー粒子2~5を得た。

【0216】<トナーの製造例26~29>トナーの製造例1で用いたトナー粒子1にかえてトナー粒子2~5を用いる以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー26~29を得た。

【0217】(トナー粒子の製造例6~9) トナー粒子の製造例1で用いたワックスAにかえて表5に示したワックスB~Eを用いる以外はトナー粒子の製造例1と同様にして、表4に示すトナー粒子6~9を得た。

【0218】<トナーの製造例30~33>トナーの製造例1で用いたトナー粒子1にかえてトナー粒子6~9を用いる以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー30~33を得た。

【0219】(トナー粒子の製造例10~13) トナー粒子の製造例1において、重合開始剤及び反応温度を調節することにより、GPC測定でのピーク分子量を調整した以外はトナー粒子の製造例1と同様にして、表4に

示すトナー粒子10～13を得た。

【0220】<トナーの製造例34～37>トナーの製造例1で用いたトナー粒子1にかえてトナー粒子10～13を用いる以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー34～37を得た。

【0221】(トナー粒子の製造例14～16)トナー粒子の製造例1において、*n*-ブチルアクリレートにかえて、*n*-ブチルアクリレートとマレイン酸ブチルエス*

(トナー粒子の製造例17～19)

(結着樹脂) スチレン-アクリル酸ブチル共重合体

100質量部

(着色剤) C. I. ピグメントブルー15:3

7質量部

(離型剤) ベヘニルベヘネート(融点; 73℃)(ワックスA)

10質量部

(荷電制御剤) サリチル酸のA1化合物

2質量部

上記材料を予備混合した後に、130℃に設定した二軸混練押し出し器によって熔融混練を行った混練物を冷却後、粗粉碎をしジェット気流を用いた粉碎機によって微粉碎をし、さらに風力分級機を用いて分級した。さらに、ハイブリタイゼーションシステム1型(奈良機械製作所製)を用いて、機械的衝撃力により表面処理し、表面形状係数を調整した、表4に示すトナー粒子17～19を得た。

【0224】<トナーの製造例41～43>トナーの製造例1で用いたトナー粒子1にかえてトナー粒子17～19を用いる以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー41～43を得た。

【0225】(トナー粒子の製造例20)トナー粒子の製造例17において、結着樹脂としてスチレン-アクリル酸ブチルのかわりに、ポリエステル樹脂(プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸の縮重合体)を用いる以外はトナー粒子の製造例17と同様にして、表4に示すトナー粒子20を得た。

【0226】<トナーの製造例44>トナーの製造例1で用いたトナー粒子1にかえてトナー粒子20を用いる以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー44を得た。

【0227】<トナーの製造例45>トナーの製造例1において、無機微粒子1A; 0.5質量部のかわりに、無機微粒子1A; 0.3質量部と無機微粒子1C; 0.3質量部を併用する以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー45を得た。

【0228】<トナーの製造例46>トナーの製造例1において、無機微粒子2A; 0.15質量部のかわりに、無機微粒子2A; 0.1質量部と無機微粒子2C; 0.1質量部を併用する以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー46を得た。

【0229】<トナーの製造例47>トナーの製造例1

*テルを併用する以外はトナー粒子の製造例1と同様にして、表4に示すトナー粒子14～16を得た。

【0222】<トナーの製造例38～40>トナーの製造例1で用いたトナー粒子1にかえてトナー粒子14～16を用いる以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー38～40を得た。

【0223】

において、無機微粒子1、2及びシリカ微粒子Aを同時にトナー粒子と3000rpmにて5分間混合分散する以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー47を得た。

【0230】<トナーの製造例48>トナーの製造例1において、無機微粒子1と同時に非晶性のジアルキルサリチル酸のアルミニウム錯化合物; 0.25質量部を混合分散する以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー48を得た。この非晶性のジアルキルサリチル酸のアルミニウム錯化合物は、X線回折測定において、測定角 2θ が6乃至40degreeの範囲に測定強度が1000cps以上で、かつ半値半幅が0.3degree以下であるピークを有していないことを確認した。

【0231】<トナーの製造例49>トナーの製造例48において、非晶性のジアルキルサリチル酸のアルミニウム錯化合物; 0.25質量部にかえて、表6に示した芳香族化合物及び添加量とした以外はトナーの製造例48と同様にしてトナー49～56を得た。ここで、「非晶性ジアルキルサリチル酸のジルコニウム錯化合物4B」、「非晶性ジアルキルサリチル酸のクロム錯化合物4C」、及び、「非晶性モノアゾ系Fe錯化合物4D」は、X線回折測定において、測定角 2θ が6乃至40degreeの範囲に測定強度が10000cps以上で、かつ半値半幅が0.3degree以下であるピークを有していないことを確認した。また、「結晶性アゾ系Fe錯化合物4E」は、X線回折測定において、測定強度が最大のピークとして、 $2\theta=13.6\text{ degree}$ に測定強度が15000cpsであり、半値半幅=0.13のピークを有しており、結晶性物質であることを確認した。

【0232】

【表1】

33

34

| 無機微粒子1 | 組成 | 平均1次粒径[nm] | 荷電量[mC/kg] |
|--------|-------------------------|------------|------------|
| 1A | ルチル型酸化チタン | 200 | -2.1 |
| 1B | アナターゼ型酸化チタン | 130 | -2.6 |
| 1C | 酸化アルミニウム | 280 | +3.6 |
| 1D | 酸化亜鉛 | 350 | +2.2 |
| 1E | 酸化ジルコニウム | 320 | -3.2 |
| 1F | 表面にアルミニウム酸化物を付着させた酸化チタン | 250 | +4.1 |
| 1G | 酸化アルミニウム | 1200 | -3.5 |
| 1H | 酸化マグネシウム | 200 | +20 |
| 1I | α -酸化鉄 | 250 | -5.3 |
| 1J | アナターゼ型酸化チタン | 75 | -8.2 |
| 1K | チタン酸ストロンチウム | 700 | -4.7 |

【0233】

* * 【表2】

| 無機微粒子2 | 組成 | 平均1次粒径[nm] |
|--------|-------------------------|------------|
| 2A | イソブチルシランで表面処理した酸化チタン | 45 |
| 2B | ジメチルシリコンオイルで表面処理した酸化チタン | 50 |
| 2C | 酸化アルミニウム | 25 |
| 2D | イソブチルシランで表面処理した酸化アルミニウム | 55 |
| 2E | アナターゼ型酸化チタン | 75 |
| 2F | イソブチルシランで表面処理した酸化チタン | 30 |
| 2G | 酸化マグネシウム | 60 |
| 2H | ヘキサメチルジシラザンで表面処理したシリカ | 40 |
| 2I | アナターゼ型酸化チタン | 90 |

【0234】

* * 【表3】

| シリカ微粒子 | 組成 | 平均1次粒径[nm] |
|--------|-----------------------------------|------------|
| A | ヘキサメチルジシラザンで表面処理したシリカ | 8 |
| B | 「 | 12 |
| C | ジメチルシリコンオイルとヘキサメチルジシラザンで表面処理したシリカ | 19 |
| D | ヘキサメチルジシラザンで表面処理したシリカ | 40 |

【0235】

★ ★ 【表4】

| トナー 粒子 | 粒度 重量平均粒径 70(μm) | 4 μm 以下 83(百分率) | 示差熱分析吸熱ピーク ピーク温度 73($^{\circ}\text{C}$) | 半価幅 32($^{\circ}\text{C}$) | ビーク 分子量 | 酸価 (mgKOH/g) | 帯電量 (mC/kg) | 形状係数 SF-1 | SF-2 |
|-----------|-------------------------------------|-------------------------------|---|---------------------------------|------------|-----------------|----------------|--------------|------|
| 1 | 76 | 31 | 73 | 32 | 21000 | 42 | -98 | 109 | 104 |
| 2 | 76 | 31 | 73 | 32 | 22000 | 42 | -99 | 110 | 104 |
| 3 | 83 | 28 | 73 | 32 | 23000 | 42 | -98 | 112 | 105 |
| 4 | 39 | 67.0 | 73 | 32 | 22000 | 43 | -78 | 109 | 105 |
| 5 | 66 | 22.0 | 73 | 32 | 21000 | 41 | -77 | 110 | 105 |
| 6 | 71 | 82 | 55 | 28 | 21000 | 43 | -54 | 110 | 104 |
| 7 | 72 | 81 | 87 | 40 | 23000 | 44 | -59 | 108 | 103 |
| 8 | 72 | 82 | 95 | 47 | 20000 | 43 | -51 | 113 | 106 |
| 9 | 72 | 82 | 73 | 14 | 22000 | 42 | -51 | 110 | 106 |
| 10 | 73 | 74 | 73 | 32 | 12000 | 42 | -93 | 111 | 106 |
| 11 | 70 | 87 | 73 | 32 | 17000 | 41 | -83 | 110 | 104 |
| 12 | 74 | 80 | 73 | 32 | 27000 | 41 | -50 | 112 | 105 |
| 13 | 73 | 82 | 73 | 32 | 32000 | 42 | -60 | 111 | 105 |
| 14 | 73 | 75 | 73 | 32 | 21000 | 83 | -56 | 110 | 104 |
| 15 | 73 | 72 | 73 | 32 | 23000 | 11.5 | -47 | 109 | 103 |
| 16 | 72 | 73 | 73 | 32 | 23000 | 18 | -52 | 111 | 106 |
| 17 | 72 | 6 | 73 | 32 | 21000 | 15 | -59 | 119 | 115 |
| 18 | 71 | 82 | 73 | 32 | 23000 | 17 | -61 | 162 | 139 |
| 19 | 7 | 6 | 73 | 32 | 22000 | 16 | -69 | 171 | 146 |
| 20 | 71 | 84 | 73 | 32 | 22000 | 14 | -62 | 119 | 112 |

【0236】

【表5】

| ワックス | 組成 | 融点($^{\circ}\text{C}$) | 半価幅($^{\circ}\text{C}$) |
|------|------------|--------------------------|---------------------------|
| A | ベヘニルベヘネート | 73 | 3.2 |
| B | パラフィンワックス | 65 | 2.8 |
| C | パラフィンワックス | 87 | 4.0 |
| D | ポリエチレンワックス | 85 | 4.7 |
| E | ポリエチレンワックス | 76 | 14.2 |

【0237】

【表6】

| 芳香族化合物 種類 | 組成 |
|--------------|------------------------------|
| 4A | 非晶性ジアルキルサリチル酸の アルミニウム錯化合物 |
| 4B | 非晶性ジアルキルサリチル酸の ジルコニウム錯化合物 |
| 4C | 非晶性ジアルキルサリチル酸の クロム錯化合物 |
| 4D | 非晶性モノアゾ系F ₉ 錯化合物 |
| 4E | 非晶性アゾ系F ₉ 錯化合物 |

【0238】【実施例1~44、比較例1~12】市販のフルカラープリンターLBP-2160（キヤノン製）を、トナー担持体の回転周速が400mm/se

c、トナー塗布ブレードをショアーD硬度50度のポリアミド含有ゴム層を有する弾性ブレードとなるように改造し、トナー1~56を適用し、評価を行った。

【0239】低湿環境下で発生する潜像保持体へのトナー融着については、15 $^{\circ}\text{C}$ /10%RHの低温低湿環境において、25%印字率のベタ画像を連続プリント（5000枚）した後に評価した。

40 【0240】潜像保持体へのトナー融着については、ベタ画像上に現れたトナー融着に伴うドット上の白抜け欠陥の数で評価した。

【0241】なお、トナー融着に伴うドット上の白抜け欠陥の数が、0~2個は良好、3~6個は実用上の問題なし、7~9個は実用上の問題が小、10個以上は実用上問題となるレベルである。

【0242】一方、低湿環境下で発生するカブリ現象については、23 $^{\circ}\text{C}$ /5%RHの環境で、1%印字率のライン画像を連続プリント（5000枚）した後、潜像保持体上のカブリを測定した。

【0243】カブリについては、潜像保持体上のカブリをテープで転写させ、そのテープを白紙に貼り、レファレンステープの反射率との差をリフレクトメーター（東京電色（株）製）により測定した。

【0244】なお、潜像保持体上のカブリが、10%未満は良好、10%以上18%未満は実用上の問題が小、18%以上は実用上問題となるレベルである。

【0245】評価結果を表7～11に示す。

*

| | トナー | トナー 粒子 | 無機微粒子1 種類 | 添加量 | 無機微粒子2 種類 | 添加量 | シリカ微粒子 種類 | 添加量 | 融着 (%) | カブリ (%) |
|------|-----|-----------|--------------|---------|--------------|----------|--------------|---------|-----------|------------|
| 実施例1 | 1 | 1 | 1A | 0.5 (部) | 2A | 0.15 (部) | A | 1.0 (部) | 0 | 4 |
| 実施例2 | 2 | 1 | 1B | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 4 |
| 実施例3 | 3 | 1 | 1C | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 4 |
| 実施例4 | 4 | 1 | 1D | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 2 | 6 |
| 実施例5 | 5 | 1 | 1E | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 2 | 6 |
| 実施例6 | 6 | 1 | 1F | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 4 |
| 比較例1 | 7 | 1 | 1G | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 25 | 26 |
| 比較例2 | 8 | 1 | 1H | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 22 | 23 |
| 比較例3 | 9 | 1 | 1I | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 20 | 20 |
| 比較例4 | 10 | 1 | 1J | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 21 | 24 |
| 比較例5 | 11 | 1 | 1K | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 15 | 23 |
| 比較例6 | 12 | 1 | - | - | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 21 | 21 |
| 比較例7 | 13 | 1 | 1A | 0.5 | - | - | A | 1.0 | 18 | 20 |
| 比較例8 | 14 | 1 | 1A | 0.5 | 2A | 1.0 | - | - | 18 | 23 |

【0249】

※ ※ 【表8】

| | トナー | トナー 粒子 | 無機微粒子1 種類 | 添加量 | 無機微粒子2 種類 | 添加量 | シリカ微粒子 種類 | 添加量 | 融着 (%) | カブリ (%) |
|-------|-----|-----------|--------------|---------|--------------|----------|--------------|---------|-----------|------------|
| 実施例7 | 15 | 1 | 1A | 0.5 (部) | 2B | 0.15 (部) | A | 1.0 (部) | 0 | 6 |
| 実施例8 | 16 | 1 | 1A | 0.5 | 2C | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 4 |
| 実施例9 | 17 | 1 | 1A | 0.5 | 2D | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 6 |
| 実施例10 | 18 | 1 | 1A | 0.5 | 2E | 0.15 | A | 1.0 | 2 | 7 |
| 実施例11 | 19 | 1 | 1A | 0.5 | 2F | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 4 |
| 実施例12 | 20 | 1 | 1A | 0.5 | 2G | 0.15 | A | 1.0 | 2 | 7 |
| 比較例9 | 21 | 1 | 1A | 0.5 | 2H | 0.15 | A | 1.0 | 24 | 23 |
| 比較例10 | 22 | 1 | 1A | 0.5 | 2I | 0.15 | A | 1.0 | 20 | 20 |
| 実施例13 | 23 | 1 | 1A | 0.5 | 2A | 0.15 | B | 1.0 | 0 | 4 |
| 実施例14 | 24 | 1 | 1A | 0.5 | 2A | 0.15 | C | 1.0 | 0 | 6 |
| 比較例11 | 25 | 1 | 1A | 0.5 | 2A | 0.15 | D | 1.0 | 18 | 25 |

【0250】

★ ★ 【表9】

| | トナー | トナー 粒子 | 無機微粒子1 種類 | 添加量 | 無機微粒子2 種類 | 添加量 | シリカ微粒子 種類 | 添加量 | 融着 (%) | カブリ (%) |
|-------|-----|-----------|--------------|---------|--------------|----------|--------------|---------|-----------|------------|
| 実施例15 | 26 | 2 | 1A | 0.5 (部) | 2A | 0.15 (部) | A | 1.0 (部) | 0 | 6 |
| 実施例16 | 27 | 3 | 1A | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 6 |
| 実施例17 | 28 | 4 | 1A | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 4 | 8 |
| 実施例18 | 29 | 5 | 1A | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 2 | 7 |
| 実施例19 | 30 | 6 | 1A | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 6 |
| 実施例20 | 31 | 7 | 1A | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 6 |
| 実施例21 | 32 | 8 | 1A | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 3 | 8 |
| 実施例22 | 33 | 9 | 1A | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 3 | 9 |
| 実施例23 | 34 | 10 | 1A | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 2 | 7 |
| 実施例24 | 35 | 11 | 1A | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 6 |
| 実施例25 | 36 | 12 | 2A | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 6 |
| 実施例26 | 37 | 13 | 1A | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 7 |

【0251】

☆☆ 【表10】

| | トナー | トナー 粒子 | 無機微粒子1 種類 | 添加量 | 無機微粒子2 種類 | 添加量 | シリカ微粒子 種類 | 添加量 | 融着 (%) | カブリ (%) |
|-------|-----|-----------|--------------|---------|--------------|----------|--------------|---------|-----------|------------|
| 実施例27 | 38 | 14 | 1A | 0.5 (部) | 2A | 0.15 (部) | A | 1.0 (部) | 0 | 8 |
| 実施例28 | 39 | 15 | 1A | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 2 | 8 |
| 実施例29 | 40 | 16 | 1A | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 2 | 7 |
| 実施例30 | 41 | 17 | 1A | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 2 | 8 |
| 実施例31 | 42 | 18 | 1A | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 3 | 7 |
| 実施例32 | 43 | 19 | 1A | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 5 | 9 |
| 実施例33 | 44 | 20 | 1A | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 3 | 8 |
| 実施例34 | 45 | 1 | 1A/1C | 0.3/0.3 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 4 |
| 実施例35 | 46 | 1 | 1A | 0.5 | 2A/2C | 0.1/0.1 | A | 1.0 | 0 | 4 |

【0252】

【表11】

| | トナー | 融着 (%) | カブリ (%) | 添加した芳香族化合物 種類 | 添加量 |
|-------|-----|-----------|------------|------------------|----------|
| 比較例12 | 47 | 9 | 10 | — | — |
| 実施例36 | 48 | 0 | 2 | 4A | 0.25 (部) |
| 実施例37 | 49 | 0 | 2 | 4B | 0.25 |
| 実施例38 | 50 | 0 | 4 | 4A | 0.002 |
| 実施例39 | 51 | 0 | 3 | 4A | 0.005 |
| 実施例40 | 52 | 0 | 2 | 4A | 1.0 |
| 実施例41 | 53 | 0 | 4 | 4A | 1.5 |
| 実施例42 | 54 | 0 | 3 | 4C | 0.25 |
| 実施例43 | 55 | 0 | 3 | 4D | 0.3 |
| 実施例44 | 56 | 0 | 4 | 4E | 0.3 |

* 【0253】

【表12】

*

| | トナー | 現像剤担持体の 回転速度(mm/sec) | 現像剤塗布ブレードの 材質 | ショード硬度 |
|-------|-----|-------------------------|------------------|--------|
| 実施例45 | 1 | 100 | ポリアミドエラストマー | 25度 |
| 実施例46 | 1 | 200 | ポリアミドエラストマー | 40度 |
| 実施例47 | 1 | 500 | ポリアミドエラストマー | 50度 |
| 実施例48 | 1 | 700 | ポリアミドエラストマー | 65度 |
| 実施例49 | 1 | 800 | ポリアミドエラストマー | 70度 |

【0254】

※ ※ 【表13】

| | トナー | トナー 粒子 | 無機微粒子1 種類 | 添加量 | 無機微粒子1 種類 | 添加量 | シリカ微粒子 種類 | 添加量 | 融着 (%) | 低湿低湿 カブリ(%) |
|-------|-----|-----------|--------------|---------|--------------|----------|--------------|---------|-----------|----------------|
| 実施例45 | 1 | 1 | 1A | 0.5 (部) | 2A | 0.15 (部) | A | 1.0 (部) | 0 | 8 |
| 実施例46 | 1 | 1 | 1A | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 4 |
| 実施例47 | 1 | 1 | 1A | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 2 |
| 実施例48 | 1 | 1 | 1A | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 5 |
| 実施例49 | 1 | 1 | 1A | 0.5 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 9 |

【0255】

【発明の効果】本発明によれば、微粒子の種類や粒径のみならず、添加順序なども規定することによって、極めて有効な相乗効果を発揮することができる。すなわち、低湿環境下でカラー印字比率の低い画像を多数枚印刷した場合においては、カブリ現象がなく、低湿環境下でカラー印字比率の高い画像を印刷した場合においても、潜像保持体上へのトナーの融着現象が発生しない画像の形成が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】非晶性の芳香族化合物の金属錯化合物のX線回折チャートである。

【図2】結晶性の芳香族化合物の金属錯化合物のX線回折チャートである。

【図3】無機微粒子又はトナーの帯電量の測定に用いる装置の説明図である。

【図4】本発明において好適に用いられる画像形成方法のプロセス概略図である。

【図5】本発明において好適に用いられる現像手段の概略図である。

【図6】本発明において好適に用いられる画像形成方法（フルカラー）のプロセス概略図である。

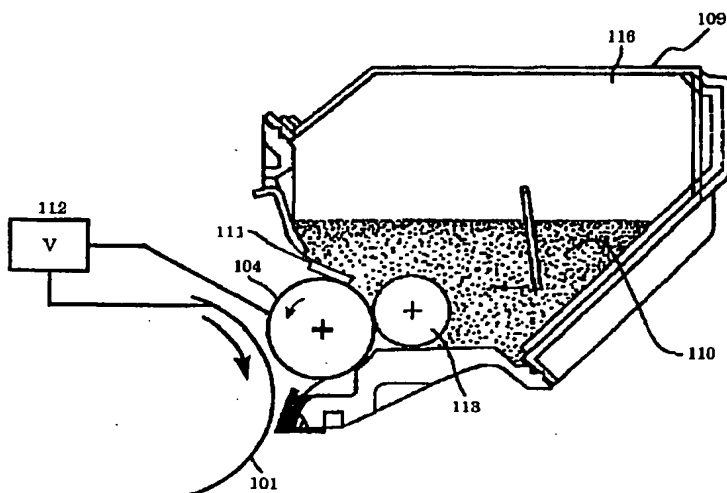
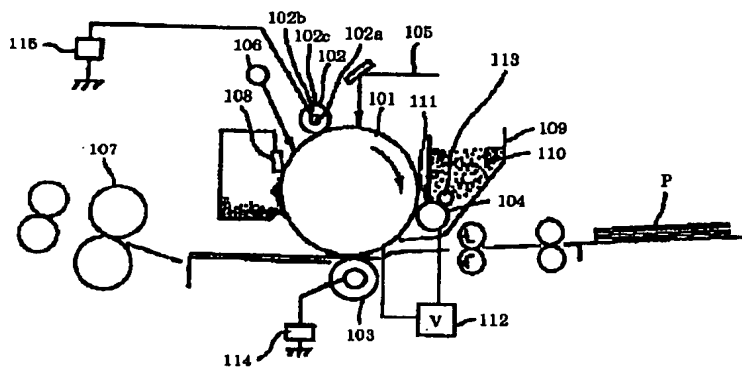
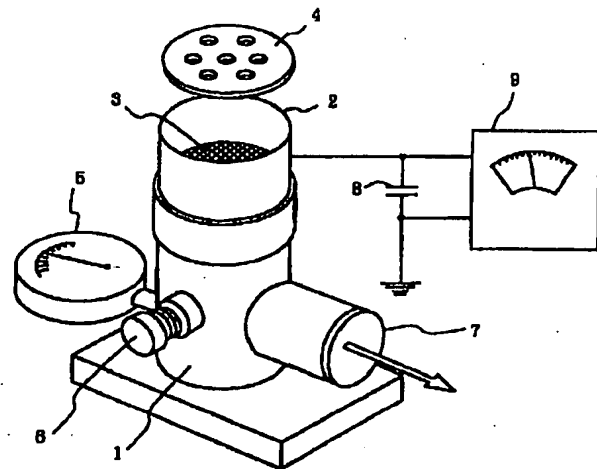
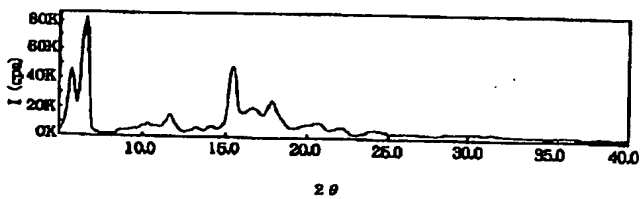
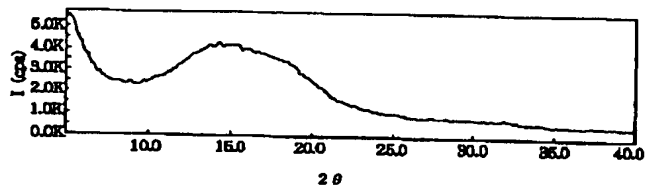
【図7】本発明において好適に用いられる画像形成方法（フルカラー）のプロセス概略図である。

【符号の説明】

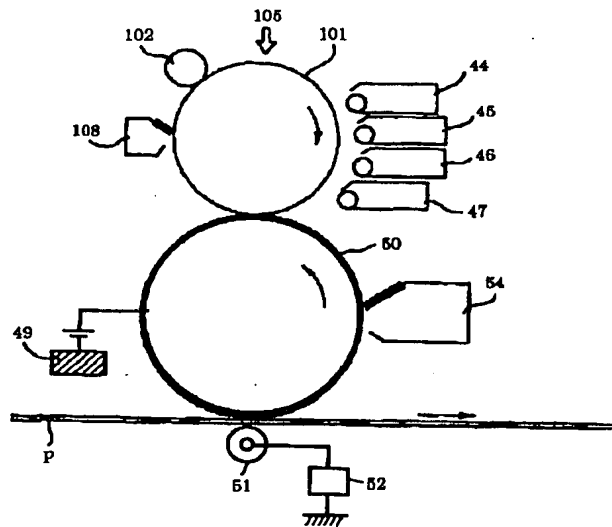
- 1 吸引機
- 2 測定容器
- 3 導電性スクリーン（500メッシュ）
- 4 フタ
- 5 真空計
- 6 風量調節弁
- 7 吸引口
- 8 コンデンサー
- 9 電位計
- 101 潜像担持体
- 102 帯電ローラ
- 103 転写用帯電部材
- 104 トナー担持体
- 107 定着器
- 110 トナー
- 111 トナー塗布ブレード
- 113 供給ローラ
- P 転写紙

30

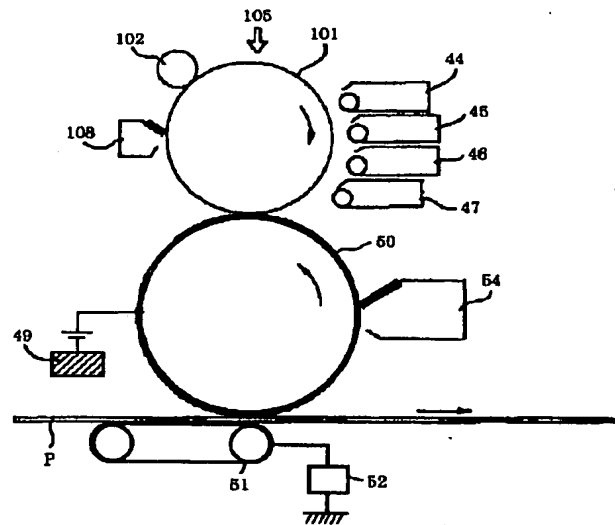
40



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
G 0 3 G 15/08

識別記号
5 0 1
5 0 4
5 0 7

F I
G 0 3 G 15/08
9/08
15/08

タームコード(参考)

5 0 4 A
3 2 5
3 8 1
3 8 4
5 0 7 L

(72)発明者 鈴木 喜予和
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 五十嵐 友昭
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 久保 敦史
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA08 AA15 AA21 AB06
AB10 CA03 CA21 CA25 CB07
CB13 EA01 EA03 EA05 EA06
EA10 FA07
2H077 AC04 AD02 AD06 AD13 AD17
AD23 AE03 BA03 DB14 DB15
EA14 FA22

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

JAPANESE

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-242659

(43)Date of publication of application : 07.09.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 9/087

G03G 15/08

(21)Application number : 2000-052720

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 29.02.2000

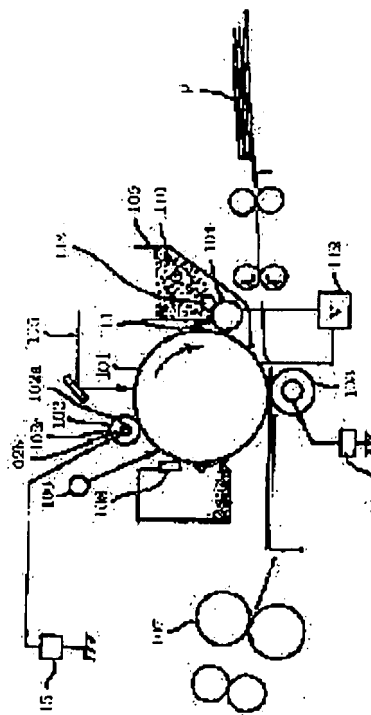
(72)Inventor : ITO MASANORI
NOZAWA KEITA
SUZUKI KIYOKAZU
IGARASHI TOMOAKI
KUBO ATSUSHI

(54) METHOD OF FORMING IMAGE AND TONER FOR FORMATION OF IMAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of forming an image which does not cause fog or melt sticking of a toner on a latent image holding body even when a color image is printed on a great number of sheets in a low humidity environment.

SOLUTION: The nonmagnetic single-component toner used is obtained by mixing and dispersing toner particles containing at least a binder resin and a coloring agent and inorganic fine particles 1 to obtain a toner precursor and mixing the obtained toner precursor with inorganic fine particles 2 and silica fine particles. The inorganic fine particles 1 are inorganic fine particles having 80 to 800 nm average primary particle size and selected from oxides of titanium, aluminum, zinc and zirconium. The inorganic fine particles 2 are inorganic fine particles except for silica and having <80 nm average primary particle diameter except for silica. The average primary particle diameter of the silica fine particles is <30 nm.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.02.2007

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-242659

(P2001-242659A)

(43) 公開日 平成13年9月7日(2001.9.7)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | 予コード(参考) |
|---------------------------|-------|--------------|-----------------|
| G 0 3 G 9/08 | 3 7 4 | G 0 3 G 9/08 | 3 7 4 2 H 0 0 5 |
| | 3 7 2 | | 2 H 0 7 7 |
| | 3 7 5 | | 3 7 2 |
| 9/087 | | 15/08 | 3 7 5 |
| | | | 5 0 1 D |

審査請求 未請求 請求項の数46 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-52720(P2000-52720)

(22) 出願日 平成12年2月29日(2000.2.29)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 伊藤 雅教

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 野沢 圭太

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 飯沼 敬介 (外1名)

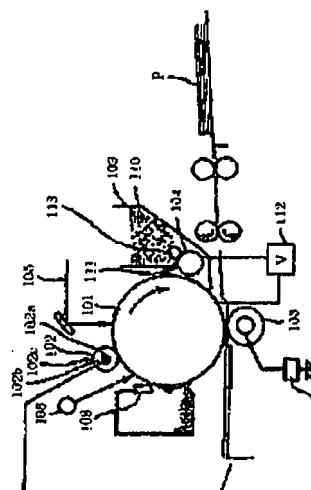
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法及び画像形成用トナー

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低温環境下でカラー画像を多数枚印刷した場合においても、カブリ現象や潜像保持体上へのトナーの融着現象が発生しない画像形成方法を提供する。

【解決手段】 非逆性一成分トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と無機微粒子1とを混合分散してトナー前駆体を得、得られたトナー前駆体と無機微粒子2及びシリカ微粒子とを混合分散して得られるトナーであり、該無機微粒子1が、平均一次粒径が80nm～800nmであるチタン、アルミニウム、亜鉛、シリコンのいずれかの酸化物から選ばれる無機微粒子であり、かつ、該無機微粒子2が、平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子であり、かつ、シリカ微粒子の平均一次粒径が30nm未満であることを特徴とする。



JP,2001-242659,A

STANDARD C ZOOM-UP ROTATION

No Rotation

REVERSAL

RELOAD

PREVIOUS PAGE

NEXT PAGE

DETAIL

(2)

特開2001-242659

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 供給ローラによりトナー担持体上にトナーを供給する工程；該トナー担持体上のトナーをトナー塗布ブレードで押圧して所定の厚度でトナー担持体上にトナーを塗布すると共に、トナーを摩擦させて該トナーに電荷を付与する工程；該担持体に形成された帯電荷潜像を該トナー担持体上に塗布されたトナーで非選択性成分現像方式により現像し、現像画像を形成する工程；現像画像を中間転写体を介して又は介さずに転写材に転写する工程；転写された未定着の画像を定着する工程を

少なくとも有する画像形成方法において、該トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と無機微粒子1とを混合分散してトナー前駆体を得、得られたトナー前駆体と無機微粒子2及びシリカ微粒子とを混合分散して得られるトナーであり、

該無機微粒子1が、平均一次粒径が80nm～800nmであるチタン、アルミニウム、亜鉛、シリコンのいずれかの酸化物から選ばれる無機微粒子であり、かつ、該無機微粒子2が、平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子であり、かつ、シリカ微粒子の平均一次粒径が30nm未満であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 該トナー担持体の回転周速は、100～800mm/secであることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 該トナー担持体の回転周速は、200～700mm/secであることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項4】 該トナー塗布ブレードは、トナー担持体側表面にポリアミド含有ゴム層を有していることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項5】 該トナー塗布ブレードは、トナー担持体側表面にショアーD硬度25度以上65度以下のポリアミド含有ゴム層を有していることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項6】 該無機微粒子1の平均一次粒径が100nm～500nmであることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項7】 該無機微粒子1の帯電量が絶対値で10mC/kg以下であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項8】 該無機微粒子1がチタン、アルミニウムのいずれかの酸化物であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項9】 該無機微粒子2の平均一次粒径が70nm

乃至9のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項11】 該トナーの重量平均粒径が4μm～8μmであり、且つ、4μm以下の割合が3～20個数%であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項12】 該トナーの示差熱分析で60℃～90℃の間に少なくとも一つの吸熱ピークがあることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項13】 該トナーが示差熱分析での吸熱ピークの半幅幅が10℃以下であることを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項14】 該トナーが結着樹脂としてスチレン系ポリマーを含有するトナーであることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項15】 該トナーのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定でのピーク分子量が15000～30000であることを特徴とする請求項1乃至14のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項16】 該トナーの酸価が10mg KOH/g以下であることを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項17】 該トナーの帯電量の絶対値が40mC/kg～80mC/kgであることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項18】 該トナーの形状係数SF-1が100～170であり、且つ、形状係数SF-2が100～140であることを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項19】 該トナーの形状係数SF-1が100～120であり、且つ、形状係数SF-2が100～115であることを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項20】 該トナー粒子が、製造工程として少なくともモノマーと着色剤を含有する成分を造粒/重畳する工程を経て製造されたものであることを特徴とする請求項1乃至19のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項21】 トナー前駆体を得る工程において、トナー粒子と、①該無機微粒子1、及び、②X線回折において、測定角2θが6乃至40degreeの範囲に、測定強度が1000cps以上であり、かつ半値半幅が0.3degree以下であるピークを有さない低結晶性または非晶性の芳香族化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物とを混合分散することを特徴とする請求項1乃至20のいずれかに記載の画像形成方法。

JP,2001-242659,A

STANDARD C ZOOM-UP ROTATION

No Rotation

REVERSAL

RELOAD

PREVIOUS PAGE

NEXT PAGE

DETAIL

(3)

特開2001-242659

3

4

る請求項1乃至20のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項23】 該オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物の中心金属が、アルミニウムまたはジルコニウムであることを特徴とする請求項22に記載の画像形成方法。

【請求項24】 供給ローラによりトナー担持体上にトナーを供給する工程；該トナー担持体上のトナーをトナー塗布ブレードで押圧して所定の厚厚でトナー担持体上にトナーを塗布すると共に、トナーを摩擦させて該トナーに電荷を付与する工程；潜像担持体に形成された潜像荷潜像を該トナー担持体上に塗布されたトナーで非逆性一成分現像方式により現像し、現像画像を形成する工程；現像画像を中間転写体を介して又は介さずに転写材に転写する工程；転写された未定着の画像を定着する工程を少なくとも有する画像形成方法に用いられる画像形成用トナーであって、

該トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と無機微粒子1とを混合分散してトナー前駆体を得、得られたトナー前駆体と無機微粒子2及びシリカ微粒子とを混合分散して得られるトナーであり、

該無機微粒子1が、平均一次粒径が80nm～800nmであるチタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物から選ばれる無機微粒子であり、かつ、該無機微粒子2が、平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子であり、かつ、シリカ微粒子の平均一次粒径が30nm未満であることを特徴とする画像形成用トナー。

【請求項25】 該トナー担持体の回転周速は、100～800mm/secであることを特徴とする請求項24に記載の画像形成用トナー。

【請求項26】 該トナー担持体の回転周速は、200～700mm/secであることを特徴とする請求項24に記載の画像形成用トナー。

【請求項27】 該トナー塗布ブレードは、トナー担持体側表面にポリアミド含有ゴム層を有していることを特徴とする請求項24乃至26のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項28】 該トナー塗布ブレードは、トナー担持体側表面に Shore D 硬度25度以上65度以下のポリアミド含有ゴム層を有していることを特徴とする請求項24乃至26のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項29】 該無機微粒子1の平均一次粒径が100nm～500nmであることを特徴とする請求項24乃至28のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項30】 該無機微粒子1の帯電量が絶対値で10mC/kg以下であることを特徴とする請求項24乃至

【請求項32】 該無機微粒子2の平均一次粒径が70nm以下であることを特徴とする請求項24乃至31のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項33】 該無機微粒子2がチタン、アルミニウムのいずれかの酸化物であることを特徴とする請求項24乃至32のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項34】 該トナーの重量平均粒径が4μm～8μmであり、且つ、4μm以下の割合が3～20個数%であることを特徴とする請求項24乃至33のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項35】 該トナーの示差熱分析で60℃～90℃の間に少なくとも一つの吸熱ピークがあることを特徴とする請求項24乃至34のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項36】 該トナーが示差熱分析での吸熱ピークの半値幅が10℃以下であることを特徴とする請求項24乃至35のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項37】 該トナーが結着樹脂としてスチレン系ポリマーを含有するトナーであることを特徴とする請求項24乃至36のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項38】 該トナーのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定でのピーク分子量が15000～30000であることを特徴とする請求項24乃至37のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項39】 該トナーの融価が10mg KOH/g以下であることを特徴とする請求項24乃至38のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項40】 該トナーの帯電量の絶対値が40mC/kg～80mC/kgであることを特徴とする請求項24乃至39のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項41】 該トナーの形状係数SF-1が100～170であり、且つ、形状係数SF-2が100～140であることを特徴とする請求項24乃至40のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項42】 該トナーの形状係数SF-1が100～120であり、且つ、形状係数SF-2が100～115であることを特徴とする請求項24乃至40のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項43】 該トナー粒子が、製造工程として少なくともモノマーと着色剤を含有する成分を造粒/重合する工程を経て製造されたものであることを特徴とする請求項24乃至42のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項44】 トナー前駆体を得る工程において、トナー粒子と、①該無機微粒子1、及び、②X線照射において、測定角2θが6乃至40degreeの範囲に、

JP,2001-242659,A

⑥ STANDARD C ZOOM-UP ROTATION

No Rotation

☐ REVERSAL

RELOAD

PREVIOUS PAGE

NEXT PAGE

DETAIL

(4)

特開2001-242659

5

分散することを特徴とする請求項24乃至43のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項45】 トナー前駆体を得る工程において、トナー粒子と、①無機微粒子1、及び、②オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物とを混合分散することを特徴とする請求項24乃至43のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項46】 該オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物の中心金属が、アルミニウムまたはシリコンウムであることを特徴とする請求項45に記載の画像形成用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷の如き画像形成方法、特に一成分トナーを用いて現像し画像を形成する画像形成方法及び画像形成用トナーに関する。詳しくは、本発明は予め静電潜像担持体上に現像画像を形成後、転写材上に転写させて画像を得る画像形成方法及び画像形成用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されている如く多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或いは溶剤蒸気により定着し最終画像を得るものである。感光体上に転写せず残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】近年このような複写装置は、単なる一般的なオリジナル原稿を複写するための事務処理用複写機だけでなく、コンピューターの出力としてのプリンターあるいは個人向けのパーソナルコピーという分野で使われ始めた。

【0004】そのため複写装置、プリンター等は、小型、軽量、高速化及び低消費電力といったスペックが追求されており、機構は種々な点で、よりシンプルな要素で構成されるようになってきている。

【0005】例えば静電潜像を現像する方法としては、トナーとキャリアを混合して用いる二成分現像方法と、磁性トナーのみを用いる磁性一成分現像方法とが一般的に知られている。

【0006】二成分現像方法はキャリアを用いる点、及

6

用いるという点から、カートナーへの対応が難しいという欠点を有している。

【0008】これに対し特開昭58-116559号公報、特開昭60-120368号公報及び特開昭63-271371号公報に示される非磁性一成分現像方法は、上記の問題点を解決する現像方法として注目される。

【0009】非磁性一成分現像方法においては、トナー担持体上にブレードの如き層厚規制手段により、トナーをコートする。トナーはブレードあるいはトナー担持体表面との摩擦により帯電するが、コート層が厚くなると、十分に帯電できないトナーが存在し、これがカブリや飛散の原因となるため、トナーは薄層コートされなければならない。ゆえに、ブレードは充分な圧力でトナー担持体上に圧接されなければならず、このときトナーが受ける力は二成分系現像方法や磁性トナーを用いた一成分系現像方法においてトナーが受ける力より大きい。このため、トナーの劣化が起きやすく、カブリ現象などの画像劣化が発生する。

【0010】また、近年電子写真方式を用いたカラー複写機／プリンターは、そのネットワーク化や低価格化などにより広範な普及が進み、これまでの写真・グラフィックなどのカラー印字比率の高い画像の出力が多いフロユースから、カラー印字比率の低い画像の出力も多いオフィスユースへと使用用途が多様化してきており、より多様な要求に応えることが求められるようになってきている。

【0011】従来以上の性能が求められている点としてカブリ現象がある。

【0012】カラー画像を得るためには、複数の色のトナーにより形成された画像を重ねてカラー画像を形成するが、その際にカブリがあると他の色の画像部分に混色し画像の品位を低下させる原因となる。このカブリ現象は、オフィスなどの低湿度環境下でカラー印字比率の非常に低い画像を多く出力する場合に顕著に現れてしまう。

【0013】また、近年電子写真方式を用いた複写機、プリンターなどは様々な過酷な環境で使用されるケースが増えている。

【0014】過酷な環境で起こる問題点として低湿度環境下で発生する潜像保持体へのトナーの融着がある。潜像保持体上に融着したトナーの影響により、画像上に点状の欠陥として現れる現象である。特に、カラー印字比率の高い画像の印刷時に発生する現象である。

【0015】装置の印刷速度を高速化した場合は、高速化に伴いトナーの劣化が生じやすくなり、トナーの帯電性及び流動性が十分に得られにくくなることにより、上

JP,2001-242659,A

☒ STANDARD ☐ ZOOM-UP ROTATION ☒ No Rotation

☐ REVERSAL

RELOAD

PREVIOUS PAGE

NEXT PAGE

DETAIL

(5)

特開2001-242659

7

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の如き問題点を解決した画像形成方法及び画像形成用トナーを提供することにある。

【0018】即ち、本発明の目的は、低湿環境下でカラー印字比率の低い画像を多数枚印刷した場合においても、カブリ現象のない画像形成方法及び画像形成用トナーを提供することにある。

【0019】さらに、本発明の目的は、低湿環境下でカラー印字比率の高い画像を印刷した場合においても、潜像保持体上へのトナーの融着現象が発生しない画像形成方法及び画像形成用トナーを提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明は、供給ローラによりトナー担持体上にトナーを供給する工程；該トナー担持体上のトナーをトナー塗布ブレードで押圧して所定の層厚でトナー担持体上にトナーを塗布すると共に、トナーを圧搾させて該トナーに電荷を付与する工程；潜像担持体に形成された静電荷潜像を該トナー担持体上に塗布されたトナーで非逆性一成分現像方式により現像し、現像画像を形成する工程；現像画像を中間転写体を介して又は介さずに転写材に転写する工程；転写された未定着の画像を定着する工程を少なくとも有する画像形成方法において、該トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と無機微粒子1とを混合分散してトナー前駆体を得、得られたトナー前駆体と無機微粒子2及びシリカ微粒子とを混合分散して得られるトナーであり、該無機微粒子1が、平均一次粒径が80nm～800nmであるチタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物から選ばれる無機微粒子であり、かつ、該無機微粒子2が、平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子であり、かつ、シリカ微粒子の平均一次粒径が30nm未満であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0021】また、本発明は、供給ローラによりトナー担持体上にトナーを供給する工程；該トナー担持体上のトナーをトナー塗布ブレードで押圧して所定の層厚でトナー担持体上にトナーを塗布すると共に、トナーを圧搾させて該トナーに電荷を付与する工程；潜像担持体に形成された静電荷潜像を該トナー担持体上に塗布されたトナーで非逆性一成分現像方式により現像し、現像画像を形成する工程；現像画像を中間転写体を介して又は介さずに転写材に転写する工程；転写された未定着の画像を定着する工程を少なくとも有する画像形成方法に用いられる画像形成用トナーであって、該トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と無機微粒子1とを混合分散してトナー前駆体を得、得られたトナ

8

れる無機微粒子であり、かつ、該無機微粒子2が、平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子であり、かつ、シリカ微粒子の平均一次粒径が30nm未満であることを特徴とする画像形成用トナーに関する。

【0022】

【発明の実施の形態】上記要件を満たした画像形成方法及び画像形成用トナーにより、前記の課題をすべて解決することが出来た。この構成によって、前記の課題が解決出来た理由について、以下のように考えている。

【0023】まず、「低印字率画像の多数枚印刷時に発生するカブリ現象」に関して、本発明者は、次のように考えている。

【0024】カブリ現象に関しては、本発明者は、適正な帯電量を付与できなかったトナーが潜像保持体上の非画像部に付着してしまう現象であると考えている。特に、低印字率画像の多数枚印刷時には、多くのトナーが現像されずに繰り返して、現像装置内を循環することになるため、トナーにかかる機械的ストレスが非常に大きくなっていく。従ってトナーが含有している微粒子のうち、比較的粒径の大きな粒子は、その機械的衝撃によりトナー粒子から徐々に脱離してしまう。脱離した粒子は、その帯電性・粒径・比重・付着性などの粒子物性がトナー粒子とは異なるため、画像形成の各プロセスにおいて、トナー粒子と異なる挙動をする。そのため、多数枚の印刷を行う過程でトナー中に存在する粒子の比率が変化してしまい、トナーの帯電性能が低下する。また、比較的粒径の小さな粒子はトナー粒子表面に徐々に埋没してしまうため、徐々にトナーの流動性が低下する。こうした微粒子の脱離や埋没によるトナーの帯電性や流動性の低下が原因となり、カブリ現象が発生するものと考えている。特に、トナーの過剰な帯電が起こりやすい低湿環境下においては、よりひどいカブリ現象を生じやすい。本発明の構成において、トナーの帯電をコントロールしている無機微粒子1のトナー帯電コントロール効果が、無機微粒子2及びシリカ微粒子が存在することにより向上し、さらに、無機微粒子1をトナー粒子に強く混合することにより、トナーの帯電コントロール効果が従来得られなかったレベルにまで相対的に向上し、繰り返してトナーに機械的衝撃が加わる使用環境においても、トナーに適正な帯電を付与することができ、また、低湿環境下で過剰に帯電するトナーの発生を防止でき、カブリを抑制しているものと推測している。

【0025】また、「低湿環境下での潜像保持体上へのトナーの融着現象」に関して、本発明者は、低湿環境下で過剰に帯電したトナーが潜像保持体上静電的に強く付着することが原因であると考えている。平均一次粒

JP,2001-242659,A

© STANDARD C ZOOM-UP ROTATION

No Rotation

☐ REVERSAL

RELOAD

PREVIOUS PAGE

NEXT PAGE

DETAIL

(5)

特開2001-242659

9

19

し、過剰な帯電を抑制し、潜像保持体への強固な付着を防止するものと鑑別している。カブリ現象のところで説明したのと同じ理由により、トナーに適正な帯電を付与することができ、また、低湿環境下で過剰に帯電するトナーの発生を防止でき、低湿環境下での潜像保持体上へのトナーの融着現象を解決できているものと考えている。

【0026】また、本発明の画像形成方法において、トナー担持体の回転周速を $100 \sim 800 \text{ mm/sec}$ とすることにより、トナーの帯電コントロール効果が、より大きくなる。

【0027】トナー担持体の回転周速が 100 mm/sec より遅い場合、トナー担持体とトナー塗布ブレードとの相対的周速差が十分得られず、トナーの帯電コントロール効果が得られにくくなる。一方、 800 mm/sec より速い場合、トナーへの機械的ストレスが大きくなり、多数枚印刷時においてトナーの帯電コントロール効果が得られにくい。

【0028】さらに、本発明の画像形成方法において、トナー担持体の回転周速を $200 \sim 700 \text{ mm/sec}$ とすることにより、トナーの帯電コントロール効果が、より大きくなる。

【0029】また、本発明の画像形成方法において、トナー塗布ブレードを、トナー担持体側表面にポリアミド含有ゴム層を有しているトナー塗布ブレードとすることにより、トナーの帯電コントロール効果が大きくなる。

【0030】さらに、本発明の画像形成方法において、ポリアミド含有ゴム層のショアーD硬度を25度以上65度以下とすることにより、トナーの帯電コントロール効果が、より大きくなる。

【0031】本発明の画像形成方法において、ポリアミド含有ゴム層のショアーD硬度が25度未満、及び65度超の場合はいずれも、トナー塗布ブレードによるトナーの十分な帯電が得られにくくなり、帯電の不十分なトナーが増加し、カブリを生じやすくなる。

【0032】以下、本発明の構成要件について詳しく説明する。

【0033】本発明においてトナーは、平均一次粒径が $80 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$ であるチタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物から選ばれる無機微粒子1をトナー粒子と混合分散しトナー前駆体を得た後、このトナー前駆体と、平均一次粒径が 80 nm 未満であるシリカ以外の無機微粒子2及び平均一次粒径が 30 nm 未満であるシリカ微粒子とを混合分散する。

【0034】無機微粒子1の平均一次粒径が 80 nm 未満である場合は、トナーの帯電コントロールの効果が得

トロール効果も十分に得られない。

【0036】チタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムの酸化物はいずれも白色であり、カラー用のトナーに用いることができ、トナーの帯電コントロール効果が高く、また、潜像保持体表面に微小な傷をつけ難い。

【0037】チタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物以外の無機微粒子では、色味、帯電コントロール性、潜像保持体表面への傷つけ易さの点で本発明の課題をすべて解決することができない。

【0038】また、帯電コントロール性、潜像保持体表面への傷つけにくさの点で、チタン、アルミニウムのいずれかの酸化物であることが、より好ましい。

【0039】無機微粒子1の平均一次粒径は、上記の効果をより高める理由で $100 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ であることが好ましい。

【0040】無機微粒子1の帯電量は絶対値で 10 mC/kg 以下であることが好ましい。このとき、トナーへのより高い帯電コントロール効果が得られる。

【0041】無機微粒子1は、表面がカップリング剤、オイル等の有機化合物等により疎水化処理されたものでも用いることができる。

【0042】無機微粒子1は、2種以上のものを併用しても良い。

【0043】無機微粒子1の添加量としては、トナー粒子に対し0.05～5質量%であることが好ましい。

0.05質量%未満では、課題に対する本発明の改良の効果が得られず、また5質量%を超えると、トナーの定着性を損なう。

【0044】無機微粒子2の平均一次粒径が 80 nm 以上である場合は、無機微粒子1の帯電コントロール効果が十分に得られず、本発明の課題をすべて解決することができない。

【0045】無機微粒子2は、上記の効果をより高める理由で平均一次粒径が 70 nm 以下であることが好ましい。

【0046】無機微粒子2としては、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ジルコニウム、マンガン、セリウム、ストロンチウム等の酸化物結晶；チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等の複合金属酸化物粉末；ホウ素、ケイ素、チタニウム、バナジウム、ジルコニウム、モリブデン、タングステン等の炭化物；マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の炭酸塩／硝酸塩／リン酸塩等を挙げることができる。

【0047】それらのなかでも、無機微粒子2は、チタン、アルミニウムのいずれかの酸化物であることが好ま

JP,2001-242659,A

© STANDARD C ZOOM-UP ROTATION

No Rotation

☐ REVERSAL

RELOAD

PREVIOUS PAGE

NEXT PAGE

DETAIL

(7)

特開2001-242659

11

オイル等の有機化合物等により疎水化処理されたものでも用いることができる。

【0049】無機微粒子2は、2種以上のものを併用して用いても良い。

【0050】無機微粒子2の添加量としては、トナー粒子に対し0.01～1.0質量％、さらには0.02～0.7質量％であることが良い。0.01質量％未満では、課題に対する本発明の改良の効果が得られず、また1.0質量％を超えると、トナーの定着性を損なう。

【0051】シリカ微粒子の平均一次粒径が30nm以上である場合は、無機微粒子1の帯電コントロール効果が十分に得られず、本発明の課題をすべて解決することができない。

【0052】本発明において、シリカ微粒子の高い負帯電性が無機微粒子1の帯電コントロール効果を高めているものと考えている。

【0053】シリカ微粒子の平均一次粒径は、上記の効果をより高める理由で20nm以下であることが好ましい。この場合には、より高い無機微粒子1の帯電コントロール効果が得られる。

【0054】シリカ微粒子の添加量としては、トナー粒子に対し0.2～5.0質量％、さらには0.4～3.0質量％であることが好ましい。0.2質量％未満で *

$$R_nSiY_m$$

R：アルコキシ基又は塩素原子

m：1～3の整数

Y： $\left\{ \begin{array}{l} \text{アルキル基} \\ \text{ビニル基、グリシドキシ基、メタル基を含む炭化水素基} \end{array} \right.$

n：3～1の整数

で示されるもので、例えば代表的にはジメチルクロロシラン、トリメチルクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、アリルフェニルクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン等をあげることができる。

【0061】上記シリカ微粉体のシランカップリング剤処理は、シリカ微粉体を攪拌等によりクラウド状としたものに気化したシランカップリング剤を反応させる乾式処理、又は、シリカを溶媒中に分散させたシランカップリング剤を滴下反応させる湿式法等、一般に知られた方法で処理することができる。

【0062】シリコーンオイルとしては、一般に次の式で示されるものであり、

【0063】

12

*は、課題に対する本発明の改良の効果が得られず、また5.0質量％を超えると、トナーの定着性を損なう。

【0055】シリカ微粒子は、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両方が使用可能である。

【0056】粒径の小さなオイル処理シリカ粒子の母体としては、表面及びケイ酸微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、またNa₂O、SO₃²⁻等の製造残渣のない乾式シリカの方が好ましい。

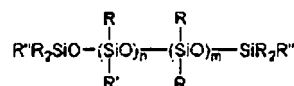
【0057】また、乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム又は塩化チタンなど他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、それらも包含する。

【0058】本発明に用いられるシリカ微粒子は、シランカップリング剤、シリコーンオイル等で処理することが好ましい。

【0059】シランカップリング剤としては、一般式

【0060】

【化1】



R：炭素数1～3のアルキル基

R¹：アルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変性フェニル等のシリコーンオイル変性基

R²：炭素数1～3のアルキル基又はアルコキシ基

例えば、ジメチルシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、α-メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル等があげられる。

【0064】シリコーンオイル処理の方法は公知の技術が用いられ、例えばシリカ微粉体とシリコーンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合しても良いし、ベースシリカヘンシリコーンオイルを噴霧する方法によっても良い。あるいは適当な溶剤にシリコーン

JP,2001-242659,A

☒ STANDARD ☐ ZOOM-UP ROTATION ☒ No Rotation

☐ REVERSAL

(8)

特開2001-242659

13

1とを混合分散しトナー前駆体を得た後、このトナー前駆体と無機微粒子2及びシリカ微粒子の混合分散を行う。このとき、従来得られなかったレベルの帯電コントロール効果を得られる。

【0066】本発明においてトナーは、トナーの重量平均粒径が4～8μmで、4μm以下のトナー粒子が3～20個数%であることが、より好ましい。

【0067】トナーの重量平均粒径が4μm未満である場合は、トナーの帯電が低湿度環境下で過剰になり易く、潜像保持体へのトナー融着、カブリ等の問題が起こり易くなる。また、トナーの重量平均粒径が8μmを超える場合は、カブリが起こり易くなる。

【0068】4μm以下のトナー粒子が3個数%未満である場合は、微小ドットの再現性が低くなりやすい。また、4μm以下のトナー粒子が20個数%を超える場合は、トナーの帯電が低湿度環境下で過剰になり易く、潜像保持体へのトナー融着、カブリ等の問題が起こり易くなる。

【0069】本発明においてトナーは、トナーの示差熱分析での吸熱ピークが60～90℃の範囲に少なくとも一つあるものが好ましい。

【0070】60～90℃に吸熱ピークを有するトナーは、トナーの帯電特性がより向上し、より好ましい結果が得られる。

【0071】吸熱ピークが60℃未満にある場合、保存安定性が損なわれ、ブロッキングなどの問題が発生しやすい。一方、90℃を超える温度に吸熱ピークがあっても、さらなるトナーの帯電特性が向上される効果が得られない。

【0072】60～90℃に吸熱ピークがあれば、90℃を超える温度域に別に吸熱ピークがあっても構わない。

【0073】また、本発明においてトナーは、トナーの示差熱分析での60～90℃の温度域の吸熱ピークの半値幅が10℃以下、さらには、6℃以下であるものがより好ましい。半値幅が10℃を超えると、潜像保持体へのトナー融着、カブリなどの防止効果がより高められない。

【0074】トナーの示差熱分析における吸熱ピークを60～90℃に有する形態にする手段としては、トナー中に示差熱分析における吸熱ピークを60～90℃に有する化合物を内添させる方法が好ましい。

【0075】示差熱分析における吸熱ピークを60～90℃にひとつ以上有する物質としては、ワックスを挙げることができる。

【0076】ワックスとしては、パラフィンワックス、

14

レフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックス等。天然ワックス及びそれらの誘導体等で、誘導体には酸化物や、ビニルモノマーとのブロック共重合体、グラフト変性物も含む。高級脂肪族アルコール等のアルコール；ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸或いはその化合物；酸アミド、エステル、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物ワックス、動物ワックス等。示差熱分析における吸熱ピークを60～90℃以下に有しているものであればいずれも単独もしくは併用して用いることが可能である。

【0077】ワックスの含有量としては、トナー組成物中の、3～30質量%、より好ましくは0.5～20質量%である。

【0078】本発明においてトナーに用い得る結着樹脂としては、以下のようなものが挙げられる。

【0079】加熱定着用トナーの場合は、例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-α-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリルインデン共重合体等のスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テンベン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂などが使用できる。

【0080】本発明においてトナーには、結着樹脂として、スチレン系ポリマーが含有されているものが好ましい。スチレン系ポリマーは、それ自身の主鎖の極性が低く、トナーの帯電特性がより向上し好ましい。

【0081】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタ

JP,2001-242659,A

© STANDARD C ZOOM-UP ROTATION

No Rotation

REVERSAL

RELOAD

PREVIOUS PAGE

NEXT PAGE

DETAIL

(9)

特開2001-242659

15

酸、クロトン酸、などのアクリル酸及びその α -或いは β -アルキル誘導体；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル誘導体または無水マレイン酸などがあり、このようなモノマーを単独、或いは混合して、他のモノマーと共重合させることにより所望の重合体を作ることができる。

【0082】本発明においてトナーは、トナーのTHF可溶分のGPC測定でのピーク分子量が1.5万～3.0万であるものが好ましい。

【0083】トナーのTHF可溶分のGPC測定でのピーク分子量が1.5万～3.0万である場合は、トナーの帯電特性がより向上し、より好ましい結果が得られる。

【0084】ピーク分子量が1.5万未満である場合、トナーの帯電特性の向上の効果が得られない。また、ピーク分子量が3万を超えると定着性が損なわれ易くなる。

【0085】本発明においてトナーは、トナーの酸価が10mg KOH/g以下であることが好ましい。

【0086】トナーの酸価が10mg KOH/g以下である場合、低温環境下で過剰に帯電するトナー粒子の発生が抑制され、トナーの帯電特性がより向上し、課題に対してより好ましい結果が得られる。

【0087】本発明においてトナーは、トナーの帯電量の絶対値が40mC/kg～80mC/kgであるものが好ましい。

【0088】トナーの帯電量の絶対値が40mC/kg未満である場合は、カブリが起こり易くなるケースがある。一方、トナーの帯電量の絶対値が80mC/kgを超える場合は、潜像保持性へのトナー融着、カブリが発生し易くなるケースがある。

【0089】本発明においてトナーは、その形状係数SF-1の値が100～170、さらには、100～120、その形状係数SF-2の値が100～140、さらには、100～115である場合に、特に好ましい。

【0090】上記範囲にある形状は、比較的にトナー表面が滑らかな状態にあり、トナーの帯電特性がより向上し、本発明の課題に関してより高い効果が得られる。

【0091】SF-1が170を超える場合、及び、SF-2が140を超える場合は、いずれも、トナーの帯電特性をさらに向上する効果が得られない。

【0092】本発明のトナー前駆体を得る工程において、低結晶性または非晶性の芳香族化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物を、トナー粒子、及び、無機微粒子1といっしょに混合分散することが好ましい。このときトナーの帯電特性が

16

の添加量としては、トナー粒子に対し0.005～1.0質量部が好ましい。

【0094】0.005質量部未満では、帯電性向上の効果が得られない。また、1.0質量部を超える場合は、さらなる帯電性向上の効果が得られない。

【0095】なお、金属錯化合物としては、金属錯体または金属錯塩が挙げられる。

【0096】本発明において、芳香族化合物の金属錯化合物または金属塩としては公知のものが全て使用でき、例えば、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸系の金属化合物、モノアゾ金属化合物などがある。

【0097】また、本発明のトナー前駆体を得る工程において、オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩の混合物を、トナー粒子、及び、無機微粒子1といっしょに混合分散することがより好ましい。このときトナーの帯電特性がより向上し、本発明の課題に対して、より高い効果が得られる。

【0098】オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩の混合物の添加量としては、トナー粒子に対し0.005～1.0質量部が好ましい。

【0099】0.005質量部未満では、帯電性向上の効果が得られない。また、1.0質量部を超える場合は、さらなる帯電性向上の効果が得られない。

【0100】さらには、オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩の混合物の中心金属が、アルミニウムまたはシリコンウムである場合に特に好ましい。

【0101】本発明において、「低結晶性または非晶性」とは、X線回折装置において図1に示すように、測定強度が1000cps(count per second)以上であり、かつ半値半幅0.3 degree以下であるピークを有さない状態であり、結晶性の芳香族化合物の金属錯化合物の回折パターン(図2)とは明らかに異なる。一般的にX線回折測定において、結晶性物質はブラッグの回折条件により結晶面間隔に応じて固有の回折ピークが現れ、回折強度は結晶の状態、結晶化度に依存していることから、X線回折の測定強度が1000cps以上であり、かつ半値半幅が0.3 degree以下であるピークを有さない物質は、低結晶性または非晶性物質と考えることができる。実際の測定に際して測定角 2θ が6 degree未満の範囲ではダイレクトビームの影響が大きく、また、測定角 2θ が大きくなると測定強度が小さくなることから、 2θ が40 d

JP,2001-242659,A

STANDARD C ZOOM-UP ROTATION

No Rotation

REVERSAL

RELOAD

PREVIOUS PAGE

NEXT PAGE

DETAIL

(10)

特開2001-242659

17

(株)マック・サイエンス製X線回折装置MXP18を用い、Cu K α 線を用い次の条件により測定を行う。

- ・X線管球：Cu
- ・管電圧：50 kV
- ・管電流：300 mA
- ・スキャン方法：2 θ / θ スキャン
- ・スキャン速度：2 deg./min
- ・サンプリング間隔：0.02 deg.
- ・発散スリット：0.50 deg.
- ・受光スリット：0.3 mm

【0103】本発明においてトナーは、必要に応じて、トナーに荷電制御剤を添加しても良い。

【0104】トナーを負荷電性に制御するものとして、下記の物質が挙げられる。

【0105】例えば、有機金属錯体、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属錯体がある。他には、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類等がある。

【0106】また、正荷電性に制御するものとして下記物質が挙げられる。

【0107】例えば、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトルスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、燐タングステン酸、燐モリブデン酸、燐タングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物等）、高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキシサイド、ジオクチルスズオキシサイド、ジシクロヘキシルスズオキシサイド等のジオルガノスズオキシサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート類；これらを単独或いは2種類以上組み合わせて用いることができる。

【0108】上述した荷電制御剤は微粒子状で用いることが好ましい。

【0109】また、これらの荷電制御剤の個数平均粒径が4 μ m以下のもの、更には3 μ m以下のものを使用することが特に好ましい。

【0110】更に本発明のトナーを製造する際に、直接混合方法を用いる場合には、混合阻害性が無く水系媒体

18

ホム酸、カルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリウム系アレン等が利用できる。

【0112】ポジ系制御剤として四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物等が好ましく用いられる。

【0113】該荷電制御剤の添加量は、樹脂100質量部に対し0.5～10質量部が好ましい。

10 【0114】本発明においてトナーに用いられる着色剤は、黒色着色剤としてカーボンブラック、マグネタイト、以下に示すイエロー/マゼンタ/シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

【0115】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。

【0116】具体的には、C. I. ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168、180等が好適に用いられる。

【0117】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ヘリレン化合物が用いられる。

【0118】具体的には、C. I. ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48；2、48；3、48；4、57；1、81；1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。

【0119】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。

【0120】具体的には、C. I. ピグメントブルー1、7、15、15；1、15；2、15；3、15；4、60、62、66等が特に好適に利用できる。

【0121】これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。

【0122】本発明においてトナーに用いる着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中への分散性の点から選択される。

【0123】該着色剤の添加量は、樹脂100質量部に対し1～20質量部添加して用いられる。

【0124】黒色着色剤としてマグネタイトを用いた場合には、他の着色剤と異なり、樹脂100質量部に対し

JP,2001-242659,A

☒ STANDARD ☐ ZOOM-UP ROTATION ☒ No Rotation ☐ REVERSAL

RELOAD

PREVIOUS PAGE

NEXT PAGE

DETAIL

(11)

特開2001-242659

19

熱ロールニーダー、エクストルーダーの如き熟混練機を用いた混練工程。混練物を冷却固化後、ジェットミルなどの粉砕機を用いた粉砕工程、粉砕物の分級工程を経て、製造される方法がある。

【0126】また、別の方法としては、モノマー、着色剤等を含有する成分を造粒・重合する工程を経て製造される方法がある。

【0127】本発明においてトナー粒子は、その製造工程として、少なくともモノマーと着色剤を含有する成分を造粒／重合する工程を経て製造される場合、特に好ましい。

【0128】この製造方法で製造されたトナー粒子は、その形状として、表面が滑らかな状態のものが得られ、トナーの帯電特性がより向上し、本発明の課題に関し、より高い効果が得られる。

【0129】この製造方法について、以下に詳細に説明する。

【0130】重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソブチルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の過酸化化合物系重合開始剤が用いられる。

【0131】該重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが一般的には単量体に対し0. 5～2 30 0質量%添加され用いられる。

【0132】重合開始剤の種類は、重合方法により若干異なるが、10時間半減期温度を参考に、単独又は混合し利用される。

【0133】重合度を制御するため公知の架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

【0134】架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等のような芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート等のような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物、及び3個以上のビニル基を有する化合物が単独も 45

25

も、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ、遊性体、フェライト等が挙げられる。有機化合物として、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸及びその塩、デンプン等を水相に分散させて使用できる。

【0136】これら分散剤は、重合性単量体100質量部に対して0. 2～20質量部を使用することが好ましい。

【0137】これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有する分散粒子を得るために、分散媒中にて高速攪拌下にて該有機化合物を生成させることもできる。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで懸濁重合法に好ましい分散剤を得ることができる。

【0138】また、これら分散剤の微細な分散の為に、0. 001～0. 1質量部の界面活性剤を使用してもよい。これは上記分散剤の所期の作用を促進する為のものであり、具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用でき、例えば、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0139】本発明においては、以下の如き製造方法によって具体的にトナーを製造することが可能である。

【0140】即ち、重合性単量体中に低軟化点物質からなる解型剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体系を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度、時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行うのが良い。また、重合反応後半に昇温しても良く、更に、トナー定着時の臭いの原因等となる未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。懸濁重合法においては、通常単量体系100質量部に対して水3

JP,2001-242659,A

◎ STANDARD C ZOOM-UP ROTATION

No Rotation

☐ REVERSAL

RELOAD

PREVIOUS PAGE

NEXT PAGE

DETAIL

(12)

特開2001-242659

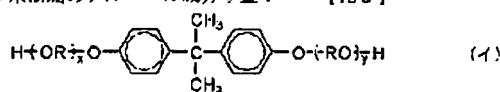
21

性樹脂」と称す)を併用することができる。

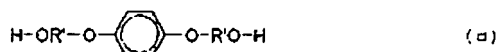
【0142】上記極性樹脂の添加量は、結着樹脂100質量部に対して1〜25質量部使用するのが好ましく、より好ましくは2〜15質量部である。1質量部未満ではトナー粒子中での極性樹脂の存在状態が不均一となり、逆に25質量部を超えるとトナー粒子表面に形成される極性樹脂の層厚が厚くなるため、いずれの場合も均一な帯電特性を得ることが困難になる。

【0143】係る極性樹脂として用いられる代表的なポリエステル樹脂の組成は、以下の通りである。

【0144】ポリエステル系樹脂のアルコール成分単量*



(式中、Rはエチレン又はプロピレン基であり、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2〜10である。)



(式中、R'は-CH₂CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-又は-CH₂-C(CH₃)₂-)

【0146】また、上記の如き極性樹脂はそれぞれ一極量の重合体に限定されるわけではなく、例えばポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリアルキルビニルエーテル、ポリアルキルビニルケトン、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリルエステル、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリウレタン等様々な重合体を必要に応じて結着樹脂に添加することができる。

【0147】本発明において、トナー粒子と無機微粒子1を混合分散してトナー前駆体を得る工程Aの方法としては、ヘンシェルミキサー、ハイブリタイザーなどの装置を用い、トナー粒子と無機微粒子1とを混練・混合する方法を挙げることができる。

【0148】また、本発明において、トナー前駆体と無機微粒子2、シリカ微粒子を混合分散する工程Bの方法としては、上記と同様の方法を挙げることができる。

【0149】樹脂の分子量の測定方法について述べる。

【0150】樹脂の分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定される。

【0151】具体的なGPCの測定方法としては、予めトナーをソックスレー抽出器を用いトルエン溶剤で20時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターでトル

22

*体としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル1,3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、下記(イ)式で表されるビスフェノール誘導体及び下記(ロ)式で示されるジオール類が挙げられる。

【0145】

【化3】

耐溶剤性メンブランフィルターで濾過したサンプルをウォーターズ社製150℃を用い、カラム構成は昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量を測定する。

【0152】酸価は以下のように求められる。基本操作は、JIS-K0070に準ずる。

【0153】(1)試薬

(a)溶剤：エチルエーテル-エチルアルコール混液(1+1または2+1)またはベンゼン-エチルアルコール混液(1+1または2+1)で、これらの溶液は使用前にフェノールフタレインを指示薬としてN/10水酸化カリウムエチルアルコール溶液で中和しておく。

(b)フェノールフタレイン溶液：フェノールフタレイン1gをエチルアルコール(95v/v%)100mlに溶かす。

(c)N/10水酸化カリウム-エチルアルコール溶液：水酸化カリウム7.0gをできるだけ少量の水に溶かしエチルアルコール(95v/v%)を加えて1リットルとし、2〜3日放置後ろ過する。標準はJIS-K8006(試薬の含量試験中滴定に関する基本事項)に準じて行う。

【0154】(2)操作

JP,2001-242659,A

☒ STANDARD ☐ ZOOM-UP ROTATION ☒ No Rotation

☐ REVERSAL

(13)

特開2001-242659

23

0水酸化カリウムエチルアルコール溶液で滴定し、指示薬の微紅色が30秒間続いたときを中和の終点とする。

【0155】(3)計算式

下記式によって酸価を算出する。

【0156】

【数1】

$$A = \frac{B \times f \times 5.611}{S}$$

A：酸価（mg KOH/g）

B：N/10水酸化カリウムエチルアルコール溶液の使用量（ml）

f：N/10水酸化カリウムエチルアルコール溶液のファクター

S：試料（g）

【0157】粒度分布の測定方法について述べる。

【0158】トナーの重量平均粒径及び粒度分布は、コールターカウンターTA-11型あるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）等種々の方法で測定可能であるが、本発明においてはコールターマルチサイザー（コールター社製）及びPC9801パーソナルコンピュータ（NEC製）を接続し、粒度域を16分割したデータとして出力させた。

【0159】電解液は1価塩化ナトリウムを用いて1% NaCl水溶液を調製する。例えば、ISOTON-11（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～5ml加え、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、前記測定装置によりアパチャーとして100μmアパチャーを用いて、2μm以上のトナー体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから、本発明に係わる体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径D4（各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする）を求めた。

【0160】微粒子の帯電量の測定方法について述べる。

【0161】本発明の微粒子の帯電量の測定方法としては、温度：23℃、湿度：60%の環境下で、キャリアとしてEFV200/300（パウダーデック社製）を用い、キャリア10.0gと微粒子0.2gを容量が50mlのポリエチレン製の容器に入れ、手で90回転とうする。

【0162】次いで、図3に示すような、底に500メッシュのスクリーン3のある金属製の測定容器2に前記

24

引し、この状態で2分間吸引を行い微粒子を吸引除去する。このときの電位計9の電位をV（ボルト）とする。ここで、8はコンデンサーであり容量をC（mF）とする。吸引後の測定容器2全体の質量を測定しそれをW2（g）とする。微粒子の帯電量T（mC/kg）は下記計算式より求める。

【0163】

帯電量T（mC/kg）= C×V / (W1 - W2)

【0164】本発明のトナーの帯電量の測定方法としては、トナーの量を0.5gとする以外は、上記と同じ方法で行う。

【0165】形状係数を示すSF-1、SF-2の測定方法について述べる。

【0166】本発明において、形状係数を示すSF-1、SF-2とは、例えば日立製作所製FE-SEM（S-800）を用い、1000倍に拡大した2μm以上のトナー像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して、例えばニレコ社製画像解析装置（Luzex111）に導入し解析を行い、下式より算出し得られた値を形状係数SF-1、SF-2と定義する。

【0167】

【数2】

$$\text{形状係数 (SF-1)} = \frac{(MXLNG)^2}{AREA} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

$$\text{形状係数 (SF-2)} = \frac{(PERI)^2}{AREA} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

（式中、MXLNGは粒子の絶対最大長、PERIMEは粒子の周囲長、AREAは粒子の投影面積を示す。）

【0168】形状係数SF-1は粒子の丸さの度合いを示し、形状係数SF-2は粒子の凹凸の度合いを示している。

【0169】示差熱分析における吸熱ピークの測定方法について述べる。

【0170】本発明に係わる示差熱分析における吸熱ピークは、高精度の内熱式入力補償型の示差定熱量計で測定する。

【0171】たとえば、パーキンエルマー社製のDSC-7が使用できる。測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。

【0172】本発明に用いられるDSC曲線は、1回昇温させ前履歴をとった後、温度速度10℃/min、温度0～200℃の範囲で降温、昇温させたときに測定されるDSC曲線を用いる。

【0173】吸熱ピーク温度とは、DSC曲線におい

JP,2001-242659,A

☒ STANDARD ☐ C ☐ ZOOM-UP ☐ ROTATION

☐ No Rotation

☐ REVERSAL

☐ RELOAD

(14)

特開2001-242659

25

子の平均一次粒径の測定方法について述べる。

【0175】本発明に係わる無機微粒子1及び2、並びに、シリカ微粒子の平均一次粒径の測定は、走査型電子顕微鏡FE-SEM（日立製作所製 S-4700）により10万倍に拡大した写真を撮影し、それぞれの粒子について500個以上の粒子について、定規、ノギスなどを用いその粒径を測定する。必要に応じて、その写真をさらに拡大して測定を行う。

【0176】測定されたそれぞれの粒子の個数平均を計算し、本発明の平均一次粒径を求める。

【0177】また、無機微粒子1及び2が同じ組成のも*

測定装置：ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）

：GPC-150C（ウォーターズ社）

カラム：GMH-HT30cm2連（京ソー社製）

温度：135℃

溶媒：o-ジクロロベンゼン（0.1%アイオノール添加）

流速：1.0ml/min

試料：0.15%の試料を0.4ml注入

以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子重量校正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0181】次に、本発明の画像形成方法について図4乃至図7を参照しながら以下説明する。

【0182】図4は、本発明において好適に用いられる画像形成方法のプロセス概略図の一例である。図5は、本発明において好適に用いられる現像手段の概略図の一例である。

【0183】102は潜像担持体101に所定圧力をもって接触させた帯電手段である帯電ローラであり、金属芯金102aに導電性ゴム層102bを設け、更にその周面に離型性被膜である表面層102cを設けてある。導電性ゴム層は、0.5～10mm（好ましくは1～5mm）の厚さを有することが好ましい。該表面層102cは、離型性被膜である。離型性被膜を設けるのは、被帯電体である潜像担持体101と接触する部分へ導電性ゴム層102bからの軟化剤がしみ出さないようにするためである。そのため、軟化剤の感光体へ付着した場合の感光体の低抵抗化による画像流れ、露光トナーの感光体へのフィルミングによる帯電能力の低下を防止でき、帯電効率の低下が抑えられる。

【0184】さらに、帯電ローラに導電ゴム層を用いることで、帯電ローラと感光体との十分な接触を保つことができ帯電不良を起こすようなこともない。

【0185】離型性被膜の厚さは30μm以内（好まし

26

*のである場合は、一次粒径に対する個数分布のグラフを作り、無機微粒子1及び2のそれぞれのピークの間の個数頻度の極小部分の粒径で、無機微粒子1と無機微粒子2の区別をし、それぞれの粒径領域での個数平均を計算する。

【0178】微粒子の組成の判別は、上記装置のX線マイクロアナライザーで指定した特定の元素のみを検出することにより行う。

【0179】ワックスの分子量分布の測定方法について

述べる。

【0180】本発明に係るワックスの分子量分布は、

（ポリフッ化ビニリデン）及びPVDC（ポリ塩化ビニリデン）を用いることができる。潜像担持体101の感光層としては、OPC、アモルファスシリコン、セレン或いはZnOが使用可能である。特に、感光体にアモルファスシリコンを用いた場合、他のものを使用した場合に比べて、導電ゴム層102bの軟化剤が潜像担持体101の感光層に少しでも付着すると、画像流れはひどくなるので導電ゴム層の外側に絶縁性被膜したことによる効果は大となる。

【0187】導電性ゴム層と離型性被膜表層間に感光体へのリーク防止のために高抵抗層、例えば導電塗膜の小さいビドリンゴム層を形成することも好ましい形態の一つである。115はこの帯電ローラ102に電圧を印加するための電圧部であり、所定の電圧を帯電ローラ102の芯金102aに供給する。

【0188】103は転写手段としての転写用帯電器である。転写用帯電器には定電圧電源114から所定のバイアスが印加される。バイアス条件は、電流値が0.1～50μAであり、電圧値（絶対値）が500～4000Vであることが好ましい。

【0189】電圧印加手段115を有する帯電手段としての帯電ローラ102で、潜像担持体101のOPC感光体表面を例えば負極性に帯電し、潜像形成手段105としての光像露光により露光を行ない静電荷潜像を形成する。静電荷潜像を現像するための現像手段は以下の構成を有している。

【0190】104はトナー担持体であり、アルミニウムあるいはステンレスの非磁性スリーブから成る、トナ

JP,2001-242659,A

☒ STANDARD ☐ ZOOM-UP ROTATION

☒ No Rotation

☐ REVERSAL

(15)

特開2001-242659

27

【0191】トナー110は、ホッパー109に貯蔵されており、トナー供給ローラ113によってトナー担持体104上へ供給される。供給ローラ113はポリウレタンフォーム等の発泡材よりなっており、トナー担持体104に当接し、順又は逆方向に0でない相対速度をもって回転し、トナー供給と共に、トナー担持体104上の現像後のトナー（未現像トナー）の剥ぎ取りも行っている。トナー担持体104上に供給されたトナーは、トナー塗布ブレード111によって均一且つ薄層に塗布され、かつ摩擦帯電され荷電が付与される。112はバイ

【0192】トナー塗布ブレード111上辺部側である基部は、トナー容器に固定保持され、下辺部側をトナー塗布ブレード111の弾性に抗してトナー担持体104の回転方向に対して逆方向にたわみ状態にして、ブレード外面側を適度の弾性押圧をもって当接させる。

【0193】トナー塗布ブレード111は、所望の極性にトナーを帯電するのに適した摩擦帯電系列の材質のものをを用いることが好ましい。

【0194】トナーが自帯電性である場合には、ウレタンゴム、ウレタン樹脂、ポリアミド、ナイロンや、正極性に帯電し易いものが好ましい。トナーが正帯電性である場合には、ウレタンゴム、ウレタン樹脂、シリコーンゴム、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂（例えば、テフロン樹脂）、ポリイミド樹脂や、負極性に帯電し易いものが好ましい。また導電性ゴム、導電性樹脂等を使用しても良い。トナー担持体104に当接する部分が樹脂、ゴム等の成型体の場合はトナーの帯電性を調整するためにその中に、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化錫、ジルコニア、酸化亜鉛等の金属酸化物、カーボンブラック、一般にトナーに用いられる荷電制御剤等を含有させることも好ましい。

【0195】また、ブレードに耐久性が要求される場合には、金属弾性体に樹脂、ゴムをトナー担持体104に当接する部分に当たるように貼り合わせるものが好ましい。

【0196】上記の現像手段を用いて潜像担持体101上の静電荷潜像を現像する現像部において、トナー担持体104と潜像担持体101の表面との間で交流バイアスまたはパルスバイアスをバイアス手段としてのバイアス電源112から印加しても良い。バイアス条件としては、交流バイアスとして $V_{pp}=1000$ 乃至 3000 V、 $f=1000\sim4500$ (Hz)であり、直流バイアスとして $DCI=200\sim500$ Vであることが好

28

スパイアスの作用によってトナー担持体104と潜像担持体101との間を往復運動しながらトナー110は潜像担持体101側に転移する。

【0197】転写紙Pが搬送されて、転写部にくると転写用帯電器103により転写紙Pの背面（潜像担持体側と反対面）から電圧印加手段114によって帯電をすることにより、潜像担持体101の表面上の現像画像（トナー像）が転写紙P上へ静電転写される。潜像担持体101から分離された転写紙Pは、定着手段としての加熱加圧ローラ定着器107により転写紙P上のトナー画像を定着するために定着処理される。

【0198】転写工程後の潜像担持体101に残留するトナー110は、クリーニングブレードを有するクリーニング器108で除去される。クリーニング工程後の潜像担持体101はイレース露光106により除電され、再度、帯電器102による帯電工程から始まる工程が繰り返される。

【0199】潜像担持体101の感光層としては、OPC感光ドラムに代えて静電記録用絶縁ドラムや $\alpha-S$ e、CdS、ZnO、および $\alpha-S$ iの加光導電性緑物質層を持つ感光ドラムを現像条件に合わせて適宜選択使用することができる。

【0200】図6及び図7は、本発明をフルカラーの画像形成方法に適用した場合のプロセス概略図の一例である。

【0201】潜像担持体101に対向し接触回転する帯電ローラ102により潜像担持体101上に表面電位を持たせ、露光手段105により静電潜像を形成する。静電潜像は44、45、46、47により現像されトナー像が形成される。該トナー像は一色ごとに中間転写体11上に多重転写され、多重トナー像が形成される。潜像担持体101から中間転写体50への転写は、電源49より中間転写体50の芯金の上にバイアスを付与することで転写電流が得られトナー像の転写が行われる。保持部材、ベルトの背面からのコロナ放電やローラ帯電を利用しても良い。中間転写体50上の多重トナー像は、転写バイアス印加電源52によりバイアス印加された転写用帯電部材51により転写紙P上に一括転写される。転写用帯電部材はコロナ帯電器や、転写ローラ（図6）又は転写ベルト（図7）を用いた接触静電転写手段が用いられる。

【0202】

【実施例】以下本発明を実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。

【0203】（トナー粒子の製造例1）2リットル用四つ口フラスコ中のイオン交換水700置置部に、0.1

JP,2001-242659,A

© STANDARD C ZOOM-UP ROTATION

No Rotation

REVERSAL

RELOAD

PREVIOUS PAGE

NEXT PAGE

DETAIL

(15)

特開2001-242659

29

30

添加し、微小な懸水性分散安定剤を含む水系分散媒体を得た。

* [0204] 一方、分散質として

*

| | |
|-----------------------------------|--------|
| (モノマー) スチレン | 170質量部 |
| n-ブチルアクリレート | 30質量部 |
| (着色剤) C. I. ピグメントブルー15:3 | 14質量部 |
| (荷電制御剤) サリチル酸のA1化合物 | 2質量部 |
| (酸型剤) ベヘニルベヘネート (融点: 73℃) (ワックスA) | 30質量部 |
| (粘性樹脂) 飽和ポリエステル樹脂 | 20質量部 |
| (散剤: 10mg KOH/g, ピーク分子重: 15,000) | |
| (架橋剤) ジビニルベンゼン | 0.5質量部 |

を用意し、上記処方方を50℃に加熱し、TK式ホモミキサー (特殊機化工業製) を用いて9000rpmにて均一に溶解・分散した。これに重合開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 5質量部を加えて溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

[0205] 前記ホモミキサーの2リットルフラスコ中で調製した水系分散媒体に、上記単量体組成物を投入した。60℃で、窒素雰囲気としたTKホモミキサーを用いて、8000rpmで攪拌し、単量体組成物を添加した。その後、パドル攪拌器で攪拌しつつ、1時間後に昇温速度40℃/hrで70℃に昇温し、さらに4時間後、昇温速度40℃/hrで80℃に昇温し、その後は80℃にて5時間重合させた。

[0206] 重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを除去し、反応生成物を冷却し、塩酸を加えてリン酸カルシウム塩を溶解し、透過、水洗、乾燥、分級することにより、シアントナー粒子1を得た。

[0207] <トナーの製造例1>

シアントナー粒子1: 100質量部に対して、平均一次粒径が200nm (帯電量: -2.1mC/kg) のルチル型酸化チタン微粒子 (無機微粒子1A): 0.5質量部をヘンシェルミキサー10B (三井三池化工機(株)) で4000rpmにて3分間混合分散してトナー前駆体を得たのち、同ヘンシェルミキサーに、平均一次粒径が8nmのヘキサメチルジシラザンで表面処理されたシリカ微粒子 (シリカA): 1質量部、及び、平均一次粒径が45nmのイソブチルシランで表面処理された酸化チタン微粒子 (無機微粒子2A): 0.15質量部を添加して、3000rpmにて5分間混合分散してトナー1を得た。

[0208] トナー1の重量平均粒径は7.0μm、4μm以下の粒子は8.3個数%であった。トナー1の示差熱分析での吸熱ピークは73℃にあり、その吸熱ピークの半値幅は3.2℃であった。トナー1のGPC測定でのピーク分子量は21000であった。トナー1の酸価は4.2mg KOH/gであった。トナー1の帯電量

無機微粒子を用いる以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー2~11を得た。

[0210] <トナーの製造例12>トナーの製造例1で用いた無機微粒子1Aを用いない以外は、トナーの製造例1と同様にしてトナー12を得た。

[0211] <トナーの製造例13>トナーの製造例1で用いた無機微粒子2Aを用いない以外は、トナーの製造例1と同様にしてトナー13を得た。

[0212] <トナーの製造例14>トナーの製造例1で用いたシリカAを用いないこと、無機微粒子2Aの添加量を1.0質量部にする以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー14を得た。

[0213] <トナーの製造例15~22>トナーの製造例1で用いた無機微粒子2Aのかわりに、表2に示した無機微粒子を用いる以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー15~22を得た。

[0214] <トナーの製造例23~25>トナーの製造例1で用いたシリカ微粒子Aのかわりに、表3に示したシリカ微粒子を用いる以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー23~25を得た。

[0215] (トナー粒子の製造例2~5) トナー粒子の製造例1において、トナー製造の分級工程の分級条件をかえる以外はトナー粒子の製造例1と同様にして、表4に示すトナー粒子2~5を得た。

[0216] <トナーの製造例26~29>トナーの製造例1で用いたトナー粒子1にかえてトナー粒子2~5を用いる以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー26~29を得た。

[0217] (トナー粒子の製造例6~9) トナー粒子の製造例1で用いたワックスAにかえて表5に示したワックスB~Eを用いる以外はトナー粒子の製造例1と同様にして、表4に示すトナー粒子6~9を得た。

[0218] <トナーの製造例30~33>トナーの製造例1で用いたトナー粒子1にかえてトナー粒子6~9を用いる以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー30~33を得た。

JP,2001-242659,A

◎ STANDARD C ZOOM-UP ROTATION

No Rotation

☐ REVERSAL

RELOAD

PREVIOUS PAGE

NEXT PAGE

DETAIL

(17)

特開2001-242659

31

示すトナー粒子10～13を得た。

【0220】<トナーの製造例34～37>トナーの製造例1で用いたトナー粒子1にかえてトナー粒子10～13を用いる以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー34～37を得た。

【0221】(トナー粒子の製造例14～16)トナー粒子の製造例1において、n-ブチルアクリレートにかえて、n-ブチルアクリレートとマレイン酸ブチルエステル

(トナー粒子の製造例17～19)

(結着樹脂) スチレン-アクリル酸ブチル共重合体

(着色剤) C. 1. ピグメントブルー-15:3

(解型剤) ベヘニルベヘネート(融点:73℃)(ワックスA)

(荷電制御剤) サリチル酸のA1化合物

上記材料を予備混合した後に、130℃に設定した二軸混練押し出し器によって溶融混練を行った混練物を冷却後、粗粉碎をしジェット気流を用いた粉碎機によって微粉碎をし、さらに風力分級機を用いて分級した。さらに、ハイブリタイゼーションシステム1型(奈良機械製作所製)を用いて、機械的衝撃力により表面処理し、表面形状係数を調整した、表4に示すトナー粒子17～19を得た。

【0224】<トナーの製造例41～43>トナーの製造例1で用いたトナー粒子1にかえてトナー粒子17～19を用いる以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー41～43を得た。

【0225】(トナー粒子の製造例20)トナー粒子の製造例17において、結着樹脂としてスチレン-アクリル酸ブチルのかわりに、ポリエステル樹脂(プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸の縮重合体)を用いる以外はトナー粒子の製造例17と同様にして、表4に示すトナー粒子20を得た。

【0226】<トナーの製造例44>トナーの製造例1で用いたトナー粒子1にかえてトナー粒子20を用いる以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー44を得た。

【0227】<トナーの製造例45>トナーの製造例1において、無機微粒子1A;0.5質量部のかわりに、無機微粒子1A;0.3質量部と無機微粒子1C;0.3質量部を併用する以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー45を得た。

【0228】<トナーの製造例46>トナーの製造例1において、無機微粒子2A;0.15質量部のかわりに、無機微粒子2A;0.1質量部と無機微粒子2C;0.1質量部を併用する以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー46を得た。

【0229】<トナーの製造例47>トナーの製造例1

32

* テルを併用する以外はトナー粒子の製造例1と同様にして、表4に示すトナー粒子14～16を得た。

【0222】<トナーの製造例38～40>トナーの製造例1で用いたトナー粒子1にかえてトナー粒子14～16を用いる以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー38～40を得た。

【0223】

100質量部

7質量部

10質量部

2質量部

において、無機微粒子1、2及びシリカ微粒子Aを同時にトナー粒子と3000rpmにて5分間混合分散する以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー47を得た。

【0230】<トナーの製造例48>トナーの製造例1において、無機微粒子1と同時に非晶性のジアルキルサリチル酸のアルミニウム錯化合物;0.25質量部を混合分散する以外はトナーの製造例1と同様にしてトナー48を得た。この非晶性のジアルキルサリチル酸のアルミニウム錯化合物は、X線回折測定において、測定角2θが6乃至40degreeの範囲に測定強度が1000cps以上で、かつ半値半幅が0.3degree以下であるピークを有していないことを確認した。

【0231】<トナーの製造例49>トナーの製造例48において、非晶性のジアルキルサリチル酸のアルミニウム錯化合物;0.25質量部にかえて、表6に示した芳香族化合物及び添加剤とした以外はトナーの製造例48と同様にしてトナー49～56を得た。ここで、「非晶性ジアルキルサリチル酸のジルコニウム錯化合物4B」、「非晶性ジアルキルサリチル酸のクロム錯化合物4C」、及び、「非晶性モノアゾ系Fe錯化合物4D」は、X線回折測定において、測定角2θが6乃至40degreeの範囲に測定強度が10000cps以上で、かつ半値半幅が0.3degree以下であるピークを有していないことを確認した。また、「結晶性アゾ系Fe錯化合物4E」は、X線回折測定において、測定強度が最大のピークとして、2θ=13.6degreeに測定強度が15000cpsであり、半値半幅=0.13のピークを有しており、結晶性物質であることを確認した。

【0232】

【表1】

JP,2001-242659,A

STANDARD C ZOOM-UP ROTATION

No Rotation

REVERSAL

RELOAD

PREVIOUS PAGE

NEXT PAGE

DETAIL

(18)

特開2001-242659

33

34

| 試料番号 | 組成 | 平均1次粒径(nm) | 消光係数(m ² /kg) |
|------|-------------------------|------------|--------------------------|
| 1A | ルチル酸塩化チタン | 200 | -2.1 |
| 1B | アナターゼ酸塩化チタン | 180 | -2.8 |
| 1C | 酸化アルミニウム | 280 | -1.8 |
| 1D | 酸化亜鉛 | 350 | -1.2 |
| 1E | 酸化ジルコニウム | 320 | -3.2 |
| 1F | 表面にアルミニウム酸化物を付着させた酸化チタン | 250 | -4.1 |
| 1G | 酸化アルミニウム | 1800 | -2.5 |
| 1H | 酸化マグネシウム | 200 | -4.0 |
| 1I | セー酸化鉄 | 250 | -5.3 |
| 1J | アナターゼ酸塩化チタン | 76 | -8.2 |
| 1K | チタン酸ストロンチウム | 700 | -4.7 |

[0233]

* * [表2]

| 試料番号 | 組成 | 平均1次粒径(nm) |
|------|-------------------------|------------|
| 2A | イソブチルシランで表面処理した酸化チタン | 48 |
| 2B | ジメチルシリコンオイルで表面処理した酸化チタン | 50 |
| 2C | 酸化アルミニウム | 25 |
| 2D | イソブチルシランで表面処理した酸化アルミニウム | 65 |
| 2E | アナターゼ酸塩化チタン | 75 |
| 2F | イソブチルシランで表面処理した酸化チタン | 30 |
| 2G | 酸化マグネシウム | 50 |
| 2H | ヘキサメチルジシランで表面処理したシリカ | 40 |
| 2I | アナターゼ酸塩化チタン | 90 |

[0234]

* * [表3]

| シリカ試料 | 組成 | 平均1次粒径(nm) |
|-------|----------------------------------|------------|
| A | ヘキサメチルジシランで表面処理したシリカ | 0 |
| B | シリカ | 12 |
| C | ジメチルシリコンオイルとヘキサメチルジシランで表面処理したシリカ | 18 |
| D | ヘキサメチルジシランで表面処理したシリカ | 40 |

[0235]

* * [表4]

| 試料番号 | 組成 | 平均1次粒径(nm) | 消光係数(m ² /kg) | 分散性 | 安定性 | 耐熱性 | 耐酸性 | 耐アルカリ性 | 耐有機溶媒性 | 耐摩擦性 | 耐衝撃性 | 耐老化性 | 耐光線性 | 耐電圧性 | 耐電流性 | 耐電圧/電流比 | 耐電圧/電流比 |
|------|-------------------------|------------|--------------------------|-----|-----|-----|-----|--------|--------|------|------|------|------|------|------|---------|---------|
| 1 | ルチル酸塩化チタン | 200 | -2.1 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 2 | アナターゼ酸塩化チタン | 180 | -2.8 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 3 | 酸化アルミニウム | 280 | -1.8 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 4 | 酸化亜鉛 | 350 | -1.2 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 5 | 酸化ジルコニウム | 320 | -3.2 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 6 | 表面にアルミニウム酸化物を付着させた酸化チタン | 250 | -4.1 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 7 | 酸化アルミニウム | 1800 | -2.5 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 8 | 酸化マグネシウム | 200 | -4.0 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 9 | セー酸化鉄 | 250 | -5.3 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 10 | アナターゼ酸塩化チタン | 76 | -8.2 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 11 | チタン酸ストロンチウム | 700 | -4.7 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 12 | イソブチルシランで表面処理した酸化チタン | 48 | - | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 13 | ジメチルシリコンオイルで表面処理した酸化チタン | 50 | - | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 14 | 酸化アルミニウム | 25 | - | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 15 | イソブチルシランで表面処理した酸化アルミニウム | 65 | - | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 16 | アナターゼ酸塩化チタン | 75 | - | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 17 | イソブチルシランで表面処理した酸化チタン | 30 | - | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 18 | 酸化マグネシウム | 50 | - | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 19 | ヘキサメチルジシランで表面処理したシリカ | 40 | - | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 20 | アナターゼ酸塩化チタン | 90 | - | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

[0236]

[表5]

| ワックス | 組成 | 融点(°C) | 半融点(°C) |
|------|------------|--------|---------|
| A | ベヘニルベヘネート | 73 | 32 |
| B | パラフィンワックス | 86 | 2.8 |
| C | パラフィンワックス | 87 | 4.0 |
| D | ポリエチレンワックス | 85 | 4.7 |
| E | ポリエチレンワックス | 75 | 14.2 |

[0237]

[表6]

| 芳香族化合物 | 組成 |
|--------|--------------------------|
| 4A | 非晶性ジアルキルシリルチタンのアルミニウム酸化物 |
| 4B | 非晶性ジアルキルシリルチタンのジルコニウム酸化物 |
| 4C | 非晶性ジアルキルシリルチタンの酸化チタン |
| 4D | 非晶性セー酸化鉄 |
| 4E | 非晶性チタン酸ストロンチウム |

c. トナー塗布ブレードをショアーD硬度50度のポリアミド含有ゴム層を有する弾性ブレードとなるように改造し、トナー1〜56を適用し、評価を行った。

[0239] 低湿環境下で発生する潜像保持体へのトナー融着については、15℃/10%RHの低湿低湿環境において、25%印字率のベタ画像を連続プリント(5000枚)した後に評価した。

40 [0240] 潜像保持体へのトナー融着については、ベタ画像上に現れたトナー融着に伴うドット上の白抜け欠陥の数で評価した。

[0241] なお、トナー融着に伴うドット上の白抜け欠陥の数が、0〜2個は良好、3〜6個は実用上の問題なし、7〜9個は実用上の問題が小、10個以上は実用上問題となるレベルである。

JP,2001-242659,A

© STANDARD C ZOOM-UP ROTATION

No Rotation

REVERSAL

RELOAD

PREVIOUS PAGE

NEXT PAGE

DETAIL

(19)

特開2001-242659

35

36

【0243】カブリについては、潜像保持体上のカブリをテープで転写させ、そのテープを白紙に貼り、レフレステープの反射率との差をリフレクトメーター（東京電色（株）製）により測定した。

【0244】なお、潜像保持体上のカブリが、10%未満は良好、10%以上18%未満は実用上の問題が小、18%以上は実用上問題となるレベルである。

【0245】評価結果を表7～11に示す。

*

| | トナー | トナー 色 | 所像保持体1 色 | 所像保持体1 濃度 | 所像保持体2 色 | 所像保持体2 濃度 | シリカ保持体 色 | シリカ保持体 濃度 | 濃度 (%) | カブリ (%) |
|------|-----|----------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-----------|------------|
| 実施例1 | 1 | 1 | 1A | 0.15 (0.1) | 2A | 0.15 (0.1) | A | 1.0 (0.1) | 0 | 4 |
| 実施例2 | 2 | 1 | 1A | 0.15 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 4 |
| 実施例3 | 3 | 1 | 1C | 0.15 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 4 |
| 実施例4 | 4 | 1 | 1D | 0.15 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 4 |
| 実施例5 | 5 | 1 | 1E | 0.15 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 4 |
| 実施例6 | 6 | 1 | 1F | 0.15 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 4 |
| 比較例1 | 7 | 1 | 1G | 0.15 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 25 | 20 |
| 比較例2 | 8 | 1 | 1H | 0.15 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 27 | 20 |
| 比較例3 | 9 | 1 | 1I | 0.15 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 20 | 20 |
| 比較例4 | 10 | 1 | 1J | 0.15 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 21 | 24 |
| 比較例5 | 11 | 1 | 1K | 0.15 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 16 | 21 |
| 比較例6 | 12 | 1 | - | - | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 21 | 21 |
| 比較例7 | 13 | 1 | 1A | 0.15 | - | - | A | 1.0 | 18 | 20 |
| 比較例8 | 14 | 1 | 1A | 0.15 | 2A | 1.0 | - | - | 18 | 21 |

* 【0246】【実施例45～49】市販のフルカラープリンターLBP-2160（キヤノン製）を、トナー担持体の回転周速、及びトナー塗布ブレードを表12に示したように改造し、トナー1を適用し、評価を行った。

【0247】評価結果を表13に示す。

【0248】

【表7】

【0249】

※ ※【表8】

| | トナー | トナー 色 | 所像保持体1 色 | 所像保持体1 濃度 | 所像保持体2 色 | 所像保持体2 濃度 | シリカ保持体 色 | シリカ保持体 濃度 | 濃度 (%) | カブリ (%) |
|-------|-----|----------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-----------|------------|
| 実施例7 | 15 | 1 | 1A | 0.15 (0.1) | 2B | 0.15 (0.1) | A | 1.0 (0.1) | 0 | 6 |
| 実施例8 | 16 | 1 | 1A | 0.15 | 2C | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 6 |
| 実施例9 | 17 | 1 | 1A | 0.15 | 2D | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 6 |
| 実施例10 | 18 | 1 | 1A | 0.15 | 2E | 0.15 | A | 1.0 | 2 | 7 |
| 実施例11 | 19 | 1 | 1A | 0.15 | 2F | 0.15 | A | 1.0 | 5 | 7 |
| 実施例12 | 20 | 1 | 1A | 0.15 | 2G | 0.15 | A | 1.0 | 2 | 7 |
| 比較例9 | 21 | 1 | 1A | 0.15 | 2H | 0.15 | A | 1.0 | 24 | 23 |
| 比較例10 | 22 | 1 | 1A | 0.15 | 2I | 0.15 | A | 1.0 | 20 | 20 |
| 比較例13 | 23 | 1 | 1A | 0.15 | 2A | 0.15 | B | 1.0 | 0 | 4 |
| 比較例14 | 24 | 1 | 1A | 0.15 | 2A | 0.15 | C | 1.0 | 0 | 6 |
| 比較例11 | 25 | 1 | 1A | 0.15 | 2A | 0.15 | D | 1.0 | 18 | 26 |

【0250】

★ ★【表9】

| | トナー | トナー 色 | 所像保持体1 色 | 所像保持体1 濃度 | 所像保持体2 色 | 所像保持体2 濃度 | シリカ保持体 色 | シリカ保持体 濃度 | 濃度 (%) | カブリ (%) |
|-------|-----|----------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-----------|------------|
| 実施例15 | 26 | 2 | 1A | 0.15 (0.1) | 2A | 0.15 (0.1) | A | 1.0 (0.1) | 0 | 6 |
| 実施例16 | 27 | 3 | 1A | 0.15 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 6 |
| 実施例17 | 28 | 4 | 1A | 0.15 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 4 | 8 |
| 実施例18 | 29 | 5 | 1A | 0.15 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 2 | 7 |
| 比較例12 | 30 | 6 | 1A | 0.15 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 6 |
| 実施例20 | 31 | 7 | 1A | 0.15 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 6 |
| 実施例21 | 32 | 8 | 1A | 0.15 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 3 | 8 |
| 実施例22 | 33 | 9 | 1A | 0.15 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 2 | 9 |
| 実施例23 | 34 | 10 | 1A | 0.15 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 2 | 7 |
| 実施例24 | 35 | 11 | 1A | 0.15 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 6 |
| 実施例25 | 36 | 12 | 2A | 0.15 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 6 |
| 実施例26 | 37 | 13 | 1A | 0.15 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 7 |

【0251】

☆☆【表10】

| | トナー | トナー 色 | 所像保持体1 色 | 所像保持体1 濃度 | 所像保持体2 色 | 所像保持体2 濃度 | シリカ保持体 色 | シリカ保持体 濃度 | 濃度 (%) | カブリ (%) |
|-------|-----|----------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-----------|------------|
| 実施例27 | 38 | 14 | 1A | 0.15 (0.1) | 2A | 0.15 (0.1) | A | 1.0 (0.1) | 0 | 8 |
| 実施例28 | 39 | 15 | 1A | 0.15 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 8 |
| 実施例29 | 40 | 16 | 1A | 0.15 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 2 | 7 |
| 比較例20 | 41 | 17 | 1A | 0.15 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 2 | 8 |
| 実施例31 | 42 | 18 | 1A | 0.15 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 2 | 7 |
| 実施例32 | 43 | 19 | 1A | 0.15 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 2 | 8 |
| 比較例32 | 44 | 20 | 1A | 0.15 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 3 | 8 |
| 実施例34 | 45 | 1 | 1A/1C | 0.3/0.3 | 2A | 0.15 | A | 1.0 | 0 | 4 |
| 実施例35 | 46 | 1 | 1A | 0.15 | 2A/2C | 0.15/0.1 | A | 1.0 | 0 | 4 |

JP,2001-242659,A

◎ STANDARD C ZOOM-UP ROTATION

No Rotation

☐ REVERSAL☐ RELOAD

PREVIOUS PAGE

NEXT PAGE

DETAIL

(20)

特開2001-242659

37

38

| | トナー | 融着 (%) | カブリ (%) | 添加した芳香族化合物 種類 | 融着率 |
|-------|-----|-----------|------------|------------------|-----------|
| 比較例12 | 47 | 0 | 10 | — | — |
| 実施例36 | 48 | 0 | 2 | 4A | 0.76 (50) |
| 実施例37 | 49 | 0 | 2 | 4B | 0.25 |
| 実施例38 | 50 | 0 | 4 | 4A | 0.002 |
| 実施例39 | 51 | 0 | 3 | 4A | 0.005 |
| 実施例40 | 52 | 0 | 2 | 4A | 1.0 |
| 実施例41 | 53 | 0 | 2 | 4A | 1.5 |
| 実施例42 | 54 | 0 | 3 | 4C | 0.25 |
| 実施例43 | 55 | 0 | 3 | 4D | 0.3 |
| 実施例44 | 56 | 0 | 2 | 4E | 0.3 |

* [0253]

【表12】

*

| | トナー | 顕像剤担持体の 回転速度 (mm/sec) | 顕像剤塗布ブレードの 材質 | シアーD硬度 |
|-------|-----|--------------------------|------------------|--------|
| 実施例45 | 1 | 100 | ポリアミドエラストマー | 25度 |
| 実施例46 | 1 | 200 | ポリアミドエラストマー | 40度 |
| 実施例47 | 1 | 500 | ポリアミドエラストマー | 80度 |
| 実施例48 | 1 | 700 | ポリアミドエラストマー | 65度 |
| 実施例49 | 1 | 800 | ポリアミドエラストマー | 70度 |

[0254]

※ ※ 【表13】

| | トナー | トナー 色 | 非晶性芳香族 化合物 | 融着率 | カブリ | 融着率 | カブリ | 融着率 | カブリ | 融着率 | カブリ |
|------|-----|----------|---------------|------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 実施例5 | 1 | 1 | 1A | 0.15 | 2A | 0.15 | 3A | 1.0 | 4 | 0 | 0 |
| 実施例6 | 1 | 1 | 1A | 0.15 | 2A | 0.15 | 3A | 1.0 | 4 | 0 | 0 |
| 実施例7 | 1 | 1 | 1A | 0.15 | 2A | 0.15 | 3A | 1.0 | 4 | 2 | 2 |
| 実施例8 | 1 | 1 | 1A | 0.15 | 2A | 0.15 | 3A | 1.0 | 4 | 0 | 3 |
| 実施例9 | 1 | 1 | 1A | 0.15 | 2A | 0.15 | 3A | 1.0 | 4 | 0 | 9 |

[0255]

【発明の効果】本発明によれば、微粒子の粗率や粒径のみならず、添加順序なども規定することによって、極めて有効な相乗効果を発現することができる。すなわち、低温環境下でカラー印字比率の低い画像を多数枚印刷した場合においては、カブリ現象がなく、低温環境下でカラー印字比率の高い画像を印刷した場合においても、潜像保持体上へのトナーの融着現象が発生しない画像の形成が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】非晶性の芳香族化合物の金属錯化合物のX線回折チャートである。

【図2】結晶性の芳香族化合物の金属錯化合物のX線回折チャートである。

【図3】無機微粒子又はトナーの帯電量の測定に用いる装置の説明図である。

【図4】本発明において好適に用いられる画像形成方法のプロセス概略図である。

【図5】本発明において好適に用いられる現像手段の概略図である。

【図6】本発明において好適に用いられる画像形成方法（フルカラー）のプロセス概略図である。

【図7】本発明において好適に用いられる画像形成方法（フルカラー）のプロセス概略図である。

【符号の説明】

- 1 吸引機
- 2 測定容器
- 3 導電性スクリーン（500メッシュ）
- 4 フタ
- 5 真空計
- 6 温度調節弁
- 7 吸引口
- 8 コンデンサー
- 9 電位計
- 101 潜像保持体
- 102 帯電ローラ
- 103 転写用帯電部材
- 104 トナー担持体
- 107 定着器
- 110 トナー
- 111 トナー塗布ブレード
- 113 供給ローラ
- P 転写紙

JP,2001-242659,A

☒ STANDARD ☐ ZOOM-UP ROTATION ☒ No Rotation

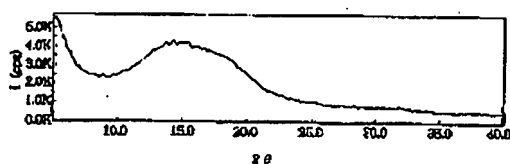
☐ REVERSAL

☒ RELOAD

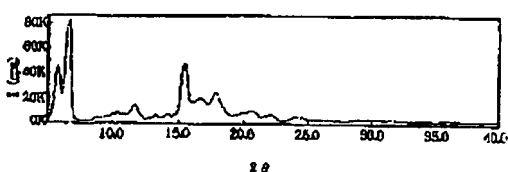
(21)

特開2001-242659

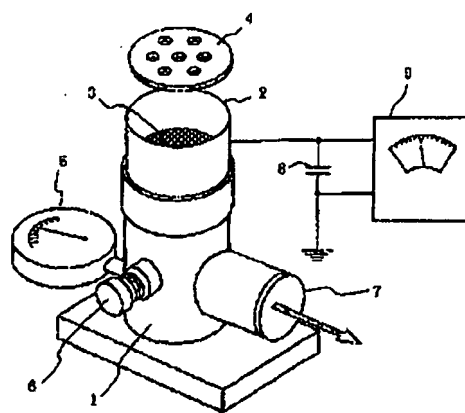
【図1】



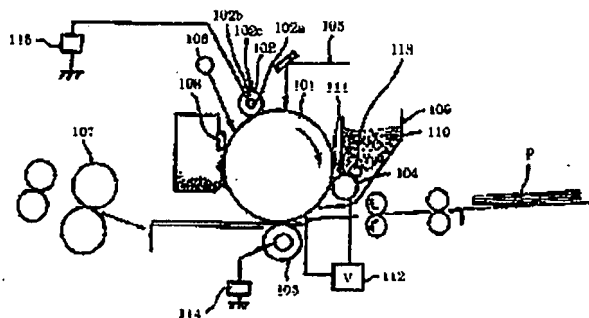
【図2】



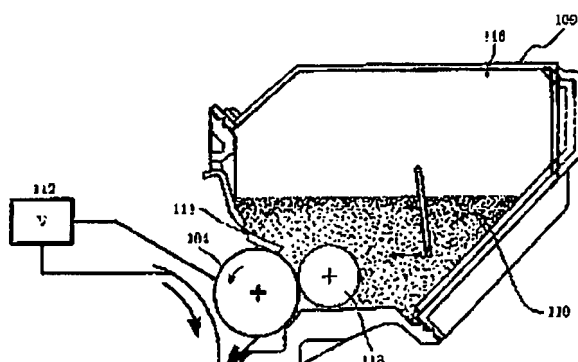
【図3】



【図4】



【図5】



JP,2001-242659,A

© STANDARD C ZOOM-UP ROTATION

No Rotation



REVERSAL

RELOAD

PREVIOUS PAGE

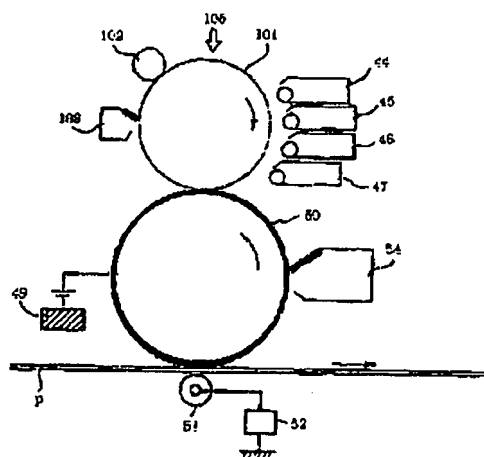
NEXT PAGE

DETAIL

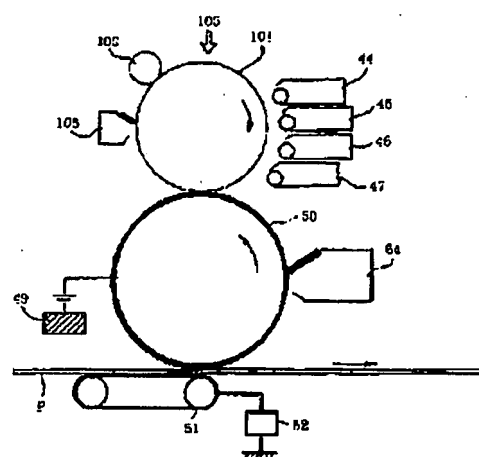
(22)

特開2001-242659

【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.
G 0 3 G 15/08

識別記号
5 0 1
5 0 4
5 0 7

F I
G 0 3 G 15/08 5 0 4 A
9/08 3 2 5
3 8 1
3 8 4
15/08 5 0 7 L

(72)発明者 鈴木 嘉子
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 五十嵐 友昭
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 久保 敦史
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
Fターム(参考) 2H05 AA01 AA08 AA15 AA21 AB06
AB10 CA03 CA21 CA25 CB07
CB13 EA01 EA03 EA05 EA06
EA10 FA07
2H07 AC04 AD02 AD06 AD13 AD17
AD23 AE03 BA03 DB14 DB15
EA14 FA22

JP,2001-242659,A

STANDARD C ZOOM-UP ROTATION

No Rotation

REVERSAL

RELOAD

PREVIOUS PAGE

NEXT PAGE

DETAIL